



Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂

Marie Buffiere

► To cite this version:

Marie Buffiere. Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂. Matériaux. Université de Nantes, 2011. Français. <tel-00871274>

HAL Id: tel-00871274

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00871274>

Submitted on 9 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NANTES
FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ECOLE DOCTORALE
MATIERE, MOLECULES ET MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Synthèse et caractérisation de couches minces de
Zn(O,S) pour application au sein des cellules
solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux

Spécialité : Composant pour l'électronique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Marie BUFFIERE

Le 28 octobre 2011, devant le jury ci-dessous

Président M. LINCOT Daniel, Directeur de recherche CNRS, ENSCP

Rapporteurs Mme NAGHAVI Negar, Chargée de recherche CNRS, ENSCP

M. ROCA i CABARROCAS Pere, Directeur de recherche CNRS, Ecole Polytechnique

Examineurs M. KESSLER John, Professeur des universités, Université de Nantes

M. BARREAU Nicolas, Maître de conférences, Université de Nantes

M. ARZEL Ludovic, Maître de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse: M. BARREAU Nicolas, Maître de conférences, Université de Nantes

Remerciements

Ainsi s'achève mon parcours étudiantin. Déjà ! Enfin ! Trois années de thèse, cinq sur les bancs de la fac, 26 années pour arriver jusqu'ici. Alors forcément, ça fait pas mal de personne à remercier.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mes parents, à la liberté qu'ils m'ont toujours donnée, aux valeurs fondamentales qu'ils ont su m'apprendre, à leur joie de vivre et à leur courage ; à mon frère dont je suis si fière, à mes grands-parents paternels et maternels, pour tout leur amour, ainsi qu'à chaque membre de ma famille pour leur affection et leur éternel soutien. Merci également Clément, mon grand frère de cœur, pour son soutien inébranlable et nos fous-rires depuis tant d'années. J'ai conscience de la chance d'avoir une famille exceptionnelle, qui a su constituer un socle solide à l'ensemble de mes projets.

Dans l'ordre chronologique, je souhaiterai ensuite remercier les nombreux enseignants, passionnants et passionnés, qui m'ont donné le goût d'apprendre : Monette, M. Domont et son amour pour le chant, M. Bonnaud (ô grand maître du TP de Latin !); et surtout ceux sans qui je n'aurai jamais eu le déclic pour la Physique-Chimie : Mme Daguts et M. Montassier.

Plus tard, au moment où j'envisageai de changer d'orientation, j'ai eu la chance d'être « initiée » au photovoltaïque par Alain Straboni à qui je dois d'avoir persévéré quelques années supplémentaires dans le domaine et d'avoir rejoint le M2 Mat'ere à Poitiers et sa promo d'enfer ! Puis d'y avoir rencontré Denis Mencaraglia (merci pour ces quelques cours en musique et dans la bonne humeur !) et Alain Ricaud, qui m'a permis par l'intermédiaire de Pere Roca i Cabarrocas, de faire mes premiers pas dans la recherche au pays du soleil levant –et du photovoltaïque !- dans l'équipe de Fuyuki-sensei. Expérience humaine et scientifique inoubliable, qui m'a définitivement convaincue d'entreprendre une thèse. Je tiens donc à remercier vivement l'ensemble de ces personnes d'avoir accompagné mes premiers pas dans le PV ainsi que mes acolytes lors de mon aventure nipponne (Athapol-sempai, Kenji, Oneisan entre autres, et surtout Châtaigne et Fannette pour nos folles expéditions « Why not Japan »!!!).

Mes prochains remerciements vont évidemment à l'ensemble de l'équipe « CIGSe » de l'IMN. Un immmmmense merci à Nicolas Barreau, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de ce groupe, m'avoir fait partager son savoir et son savoir-faire, pour la relecture minutieuse de ce mémoire et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Finalement, ça aura payé ! Qui l'eût cru ? ;-) Merci également à John Kessler, d'avoir bien voulu reprendre cette thèse et également pour sa confiance malgré mes quelques erreurs de parcours bien involontaires. Un grand merci également à Ludovic Arzel pour avoir co-encadré mes travaux de recherche avec discernement et humour ! ☺ Merci beaucoup pour nos quelques discussions et tes conseils avisés. J'aimerais aussi remercier Sylvie Harel, mon coach XPS, pour son aide et sa patience lors de nos dépouillages de spectres sur le (CBD)Zn(O,S) ! Un grand merci aussi à Lionel Assmann : ton aide sur mes manip' capricieuses, ta gentillesse et ta bonne humeur tout au long de ces trois années ont été salvatrices ! Enfin, je souhaite remercier la fine équipe des gentlemen qui m'ont accompagné ces trois années pour les bons moments partagés: François, Thomas, Hakim, puis Christopher (mon cavalier de polka EMRS), Mat' (ravie que l'on est pu travailler ensemble une nouvelle fois ! Je vous attends toi, Bob et Ginie en conf' pour notre prochaine séance Ratatac !), Eric à qui je dois l'ensemble des images MET de ce manuscrit (Merci

mille fois !) Edouard (mon binôme de ménage en musique) et re-Thomas (¡Hasta pronto amigo!). Merci aussi à Pascale, à qui je souhaite beaucoup de bonheur lors de l'heureux évènement à venir, et à Viviane pour les quelques semaines passées ensemble dans l'ambiance sénégalaise :o) Bon vent à ceux d'entre vous qui m'ont précédé, et bon courage à ceux qui restent ! J'espère vous revoir tous très prochainement !

Deux autres équipes ont largement contribué à cette thèse, dont l'hospitalité mérite mes plus sincères remerciements. Tout d'abord celle de Nakada-sensei à l'Aoyama Gakuin University, grâce à qui j'ai pu apprendre beaucoup sur le (CBD)Zn(O,S) dans un environnement privilégié tout en travaillant mon japonais ! 本当にありがとうございました. Ensuite celle de Pawel Zabierowski et Margaret Igalson à Warsaw University of Technology, sans qui le chapitre III de ce manuscrit n'aurait pu être aussi riche. Merci notamment à Pawel (pour sa patience lors des longues séances d'explications pour me faire comprendre le modèle p+!!!), Margaret, Karolina, Marek et Adam pour leur accueil chaleureux malgré les températures hivernales ! Dziękuję !

J'aimerais aussi remercier l'ensemble des collègues de l'IMN pour leur gentillesse, ainsi que leurs précieux et nombreux coups de pouce, et plus particulièrement Nicolas Stéphant (dont les discussions et la dextérité au MEB me manqueront beaucoup!), Stéphane Grolleau, Jonathan Hamon, Florian Massuyeau, Catherine Deudon, Maryline Legranvalet, Hélène Terisse, Mireille Richard et Luc Brohan. Merci à Guylaine pour sa joie de vivre, notre rayon de soleil à l'IMN ! Merci à Thérèse, Annie et Mauricette, nos secrétaires de choc! Merci également à Marie-Paule Besland, responsable de l'équipe CESES, pour ses nombreux conseils en fin de thèse. Je remercie également Guy Ouvrard, directeur de l'IMN, pour m'avoir accueilli au sein de cette institution et pour la bourse qui m'a été accordée pour le stage effectué au Japon. Je ne sais comment vous exprimer à tous ma gratitude.

Je souhaite également remercier viement l'ensemble des membres du jury m'ayant fait l'honneur de leur présence lors de la soutenance ; merci à Daniel Lincot d'avoir accepté de présider ce jury, à Negar Naghavi et Pere Roca i Cabarrocas d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Tous ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissante. Au plaisir de vous revoir prochainement.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner les contributeurs audio qui m'ont accompagné durant la douloureuse rédaction de cette thèse... à savoir F.I.P., France Inter (mention spéciale à l'émission « CO₂ mon amour »), Camille, les mazurkas endiablées du Ptit Lu, Roulez Fillettes, Komred, Pony Pony, Boris Vian, Le Grand Jacques, Bourvil, La Môme, Brassens, en autre.

Enfin, je terminerai en remerciant celui qui m'a supporté ces deux dernières années, qui a partagé tous ces moments de joie, de doutes et de déception avec moi, avec patience et attention. Pour tous ces instants de bonheur partagés, et les nombreux autres à venir. Chaque jour passé à tes côtés est un cadeau, pussent-ils durer une éternité...

A la beauté des rêves.

-Sommaire-

Introduction générale	9
Chapitre I. Couches tampon pour cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂	
I.A. Introduction : contexte de l'étude	15
1. Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se ₂	15
2. Le rôle critique de la couche tampon CdS	21
I.B. Hétérojonctions et structure de bande	22
1. Hétérojonctions dans les dispositifs à base de Cu(In,Ga)Se ₂	22
2. Métastabilités dans les dispositifs à jonction Cu(In,Ga)Se ₂ /CdS	28
I.C. Couches tampon alternatives à base de Zn	33
1. Vers le remplacement du CdS	33
2. Couches tampon à base de Zn - Etat de l'art	36
I.D. Conclusion	43
Chapitre II. Synthèse et caractérisation de couches minces Zn(O,S)	
II.A. Couches minces Zn(O,S) synthétisées par voie chimique	48
1. Principe du dépôt par bain chimique – cas du dépôt de Zn(O,S)	48
2. Synthèse de couches minces Zn(O,S) par bain chimique	56
3. Caractérisation des couches minces Zn(O,S) déposées par CBD	63
4. Conclusion partielle	84
II.B. Couches minces ZnO_{1-z}S_z synthétisées par voie physique	85
1. Synthèse de couches minces Zn(O,S) par co-pulvérisation cathodique	85
2. Impact de la teneur en soufre sur les propriétés des couches (PVD)Zn(O,S)..	87
3. Caractérisation de couches minces (PVD)Zn(O,S) de teneur en soufre équivalente à celle des couches minces (CBD)Zn(O,S)	99
4. Conclusion partielle	103
II.C. Discussion	103

Chapitre III. Dispositifs photovoltaïques à couche tampon Zn(O,S) et absorbeur $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

III.A. Cas des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S)	109
1. Optimisation de la couche tampon (CBD std.)Zn(O,S)	109
2. Comportement métastable des cellules à jonction CIGSe/(CBD)Zn(O,S) ...	117
3. Optimisation de la couche fenêtre	125
4. Optimisation des propriétés de l'absorbeur	137
5. Couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S)	141
6. Conclusion partielle	145
 III.B. Cellules solaires à couche tampon (PVD)Zn(O,S)	 147
1. Impact du taux de soufre	149
2. Impact de la technique de dépôt	152
3. Optimisation des interfaces	155
4. Impact de la rugosité de l'absorbeur	161
5. Conclusion partielle	163
 III.C. Bilan et discussion	 165
 Conclusion générale	 167
<i>Bibliographie</i>	169
 <u>Annexe I</u> : Propriétés physico-chimiques des composés ZnO et ZnS	 187
<u>Annexe II</u> : Influence du substrat sur la morphologie des couches minces (CBD)Zn(O,S)	189
<u>Annexe III</u> : Définition de substrats de CIGSe de type standard	199
<u>Annexe IV</u> : Notion d'ancrage du niveau de Fermi	205
<u>Annexe V</u> : Caractérisation électriques de dispositifs photovoltaïques	208

- Introduction générale -

« Le choix de la source primaire d'énergie détermine l'effort politique, économique et technologique requis pour l'extraction, la transformation, le transport et la distribution, sans oublier les techniques d'utilisation. En clair, le passage aux énergies renouvelables change tout. »

(Extrait du rapport Schloesing de la Commission des Finances, France, Oct. 1977)

Ces dernières décennies, principalement après le choc pétrolier de 1973, l'approvisionnement en énergie est devenu une des préoccupations majeures de notre monde, non seulement pour les industriels et les gouvernements, mais également pour les consommateurs. Les pays développés sont désormais, tout comme le reste du monde, en quête d'une source d'énergie bon marché, facilement développable et non polluante. Sachant que :

- l'extinction des ressources fossiles actuellement utilisées est prévue au cours de ce siècle [COCHET 2005],
- le dérèglement climatique annonce d'ores et déjà des conséquences sociales, sanitaires, écologiques et économiques dramatiques et irréversibles [EPIA 2010],
- la demande énergétique mondiale ne fait qu'augmenter avec l'émergence des pays en voie de développement [ENERDATA 2011],

les énergies renouvelables semblent fournir une solution optimale pour répondre au problème énergétique global. Parmi elles, l'énergie solaire offre une voie fiable, propre et adaptable suivant les besoins pour générer chaleur et électricité. Plus particulièrement, le photovoltaïque (PV) constitue une solution « peu coûteuse » pour pallier le problème d'approvisionnement en énergie des pays en développement, grâce à des systèmes autonomes permettant non seulement de fournir de l'électricité mais aussi d'alimenter des systèmes de pompes à eau ou de filtration de l'eau [SADAMURA 2010]. S'inscrivant dans la démarche de développement durable, les énergies renouvelables permettent à la fois de préserver les ressources planétaires, assurer la sécurité et la diversité de l'approvisionnement énergétique et diminuer l'impact environnemental de notre consommation énergétique.

Le marché du PV est de nos jours essentiellement basé sur la technologie silicium [JAGER-WALDAU 2009]. Plus de 90 % des panneaux PV actuellement commercialisés sont basés sur la première génération de cellules solaires, pour plusieurs raisons :

- le silicium est un matériau longuement étudié et bien connu, notamment grâce au boom de la microélectronique,
- il représente 25,7 % de la croûte terrestre, ce qui fait de lui un des éléments les plus abondants sur Terre et assure son approvisionnement,

- les cellules en silicium présentent une qualité matériau uniforme, simplifiant la compréhension et l'amélioration des dispositifs, ayant permis l'obtention de hauts rendements de conversion relativement stables (après encapsulation) ;
- la technologie utilisée pour la fabrication des cellules ne nécessite aucun procédé complexe, et la production peut être facilement augmentée de part la structure modulaire de l'équipement de production.

Cependant, les coûts de fabrication des cellules basées sur le silicium cristallin sont élevés, principalement car une grande partie de ce silicium est perdu lors du sciage des lingots. De plus, le faible coefficient d'absorption optique de ce matériau limite la réduction de l'épaisseur des cellules.

Le coût élevé du silicium cristallin, qui représente près de 50 % du prix de revient du module final, a poussé les industriels à chercher d'autres matériaux, utilisés en moindre grande quantité et/ou moins coûteux, pour produire les cellules solaires [HEZEL 2004]. Des techniques de synthèse alternatives, comme la co-évaporation et l'électrodéposition, ont également été favorisées car elles diminuent de façon significative les températures de synthèse nécessaires. Les matériaux de seconde génération les plus prometteurs sont le silicium amorphe et microcristallin, le tellure de cadmium (CdTe) et la famille des chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y, \text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe). Ces matériaux sont utilisés sous forme de couche mince déposée sur un substrat (verre sodé, céramique, polyamide, etc.) ce qui non seulement permet de réduire les coûts du module final, mais également d'élargir la gamme d'applications des cellules solaires, en développant les substrats flexibles par exemple.

Actuellement, le développement sur le marché PV de la 2^{ème} génération de modules est fulgurant : les producteurs de modules de type CIGSSe ont par exemple augmenté leur production de 2010 à 2011 d'environ 200 % [PHOTON 2011] et ceux utilisant la technologie CdTe ont déjà atteint l'objectif de passer sous la barre des 1 €/Wc (Watt-crête) [FIRST SOLAR 2008]. Suivant les prévisions de l'EPIA, d'ici 2014, la part de marché de la filière «couches minces» devrait représenter 25 % de la capacité de production mondiale de panneaux photovoltaïques [EPIA 2010]. Les récents records en matière de rendement, affichant 20,3 % pour des cellules à base de CIGSe obtenus en laboratoire [ZSW 2010] et de 15,7 % pour des modules [MIASOLE 2010], sont très encourageants. La grande stabilité des modules est également un des points forts de cette filière [DEL CUETO 2008].

Les cellules solaires à base de CIGSSe, constituées d'un empilement de couches minces, contiennent notamment une fine couche appelée couche tampon entre l'absorbeur et le contact avant, nécessaire à l'obtention de rendements de conversion élevés. Cette couche tampon est pour le moment généralement composée de sulfure de cadmium (CdS) et présente deux problèmes majeurs :

- d'un point de vue environnemental, le cadmium est un élément cancérigène, qui bien que présent en très faible quantité dans la cellule (approximativement 0,9 % de la masse de l'empilement standard hors substrat et encapsulation) et pouvant être recyclé en fin de vie des

panneaux, représente un danger potentiel lors de son stockage sur les sites de production et est peu en adéquation avec l'image d'énergie verte véhiculée par l'énergie solaire;

- concernant le rendement du dispositif, la bande interdite du CdS (2,4 eV) peut paraître pénalisante, empêchant la génération de porteurs dans l'absorbeur à partir de photons de plus haute énergie.

Un des enjeux majeurs actuels de la filière CIGSSe est donc de substituer le CdS par un matériau alternatif sans pour autant diminuer les rendements de conversion des cellules. Une autre problématique relative à cette couche tampon concerne la technique de synthèse utilisée. En effet, la couche tampon de CdS est déposée par voie chimique (CBD pour Chemical Bath Deposition), ce qui entraîne une rupture du vide coûteuse dans la chaîne de production standard des modules à base de CIGSSe puisque les autres couches constituant l'empilement sont généralement déposées sous vide.

Le présent mémoire a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Nantes et l'entreprise SDECCI (de novembre 2008 à mai 2009) puis l'entreprise 44Solar (de juin 2009 à octobre 2011), avec pour objectif de développer une couche tampon déposée par voie physique susceptible de remplacer le CdS. Un des matériaux candidat au remplacement du CdS, permettant l'obtention de rendement de conversion équivalent, est l'oxysulfure de zinc (Zn(O,S)). Bien que les couches tampon alternatives de type Zn(O,S) déposées par CBD soient étudiées depuis une vingtaine d'années, de nombreuses problématiques freinent encore leur développement à l'échelle industrielle; et même si l'entreprise Showa Shell a réussi à adapter avec succès ce type de couche tampon alternative à leurs absorbeurs [KUSHIYA 2009], des améliorations sur les performances électriques des modules pourraient encore être apportées grâce à une meilleure compréhension du système. Les grandes problématiques ressortant de l'état de l'art sur les cellules solaires à absorbeur CIGSSe et couche tampon Zn(O,S) détaillé au chapitre I et qui seront traitées au cours de ce manuscrit sont les suivantes :

1/ Peut-on remplacer la technique de dépôt CBD par une technique sous vide adaptée aux grandes surfaces sans pour autant détériorer les performances des dispositifs ?

2/ Si non, un des principaux inconvénients de la technique CBD étant le temps de synthèse de la couche tampon Zn(O,S) , existe-t-il un moyen simple et peu coûteux d'augmenter la cinétique de croissance de la couche tout en conservant ses propriétés ?

3/ La substitution du CdS par une couche tampon alternative nécessite-t-elle également de repenser l'ensemble du dispositif (adaptation de l'absorbeur et du contact avant en conséquence) ?

4/ Peut-on réduire le comportement métastable caractéristique des dispositifs à couche tampon Zn(O,S) afin d'assurer une certaine stabilité des performances des modules ?

Les objectifs de cette thèse sont donc multiples. Après une première partie introductive, le chapitre II présentera la synthèse et la caractérisation de couches minces de Zn(O,S) . Ce chapitre débutera par la définition d'une référence (CBD) Zn(O,S) synthétisée sur absorbeur standard ; cette référence servira ensuite à développer un protocole CBD permettant d'accroître la cinétique de dépôt de la couche tampon, puis à étudier l'impact des mécanismes de croissance de la couche sur ses propriétés. Les couches tampon Zn(O,S) seront ensuite synthétisées par un procédé de dépôt sous vide : la co-pulvérisation cathodique (PVD, pour Physical Vapor Deposition). L'étude des propriétés matériau des couches (PVD) Zn(O,S) sera présentée en fonction du taux de soufre incorporé dans les couches puis comparée à la référence (CBD) Zn(O,S) pour une teneur en soufre équivalente. L'ensemble des performances des différents dispositifs photovoltaïques à couche tampon Zn(O,S) sera après cela étudié au cours du chapitre III. Les couches tampon (CBD)/(PVD) Zn(O,S) seront optimisées afin d'obtenir les meilleurs dispositifs en terme de rendement et de stabilité. Les résultats expérimentaux obtenus sur la caractérisation des cellules seront interprétés à partir de modèles basés sur les particularités de structure de bande des dispositifs étudiés. Une conclusion générale récapitulant l'ensemble des résultats importants permettant de répondre aux différentes problématiques annoncées ci-dessus viendra clore ce manuscrit de thèse.

Chapitre I

Couches tampon pour cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les cellules solaires à absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) qui seront le support de cette étude, tout en ciblant les différentes problématiques traitées pendant cette thèse. Un premier sous-chapitre introductif sera consacré à la description de la structure standard de ces cellules et à leur principe de fonctionnement, afin de mieux saisir le rôle critique de la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) au sein de ces dispositifs. Les nombreuses hétéro-interfaces présentes dans l'environnement de la couche tampon seront ensuite détaillées, permettant de faire ressortir la complexité du système étudié. Dans cette partie, les notions nécessaires à la compréhension de la problématique liée aux interfaces formées entre la couche tampon et l'absorbeur ou la couche fenêtre seront exposées. Pour cela, les dispositifs seront décrits du point de vue de leur structure de bande et certaines particularités seront présentées. Après avoir clairement exposé le contexte de cette étude, l'objet principal de cette thèse sera développé dans le sous-chapitre suivant dédié aux couches tampon alternatives d'oxysulfure de zinc (Zn(O,S)). Les arguments en faveur du remplacement du CdS ainsi que l'état de l'art sur les travaux concernant les couches tampon à base de zinc y seront présentés. Des détails concernant les propriétés des matériaux étudiés, les principales voies de synthèse utilisées et les performances photovoltaïques des dispositifs y seront répertoriés. Ce chapitre s'achèvera par une conclusion permettant de replacer les différents objectifs de cette thèse dans leur contexte.

I.A. Introduction: contexte de l'étude

I.A.1. Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

❖ Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des cellules solaires à base de CIGSe repose sur l'effet photovoltaïque, observé pour la première fois par H. Becquerel en 1839, qui permet de transformer directement l'énergie solaire en énergie électrique [BECQUEREL 1839]. Le fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur trois principes généraux : la conversion par transfert énergétique de photons absorbés en paire électron-trou, la séparation des porteurs chargés et l'extraction des porteurs photogénérés vers le circuit extérieur.

Dans la plupart des dispositifs, la première de ces fonctions est remplie par un semi-conducteur appelé absorbeur. L'absorption d'un matériau se mesure par la capacité du

matériau à assimiler l'énergie des photons incidents. Si l'énergie du photon incident ($h\nu$) est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur, l'électron peut acquérir suffisamment d'énergie en absorbant le photon pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et laisser derrière lui un « trou » au niveau de la BV (vacance de charge $+e$). Une fois les porteurs de charge libérés, ils doivent être séparés avant recombinaison. Dans les dispositifs photovoltaïques, cette séparation est effectuée par l'intermédiaire d'un champ électrique créé grâce à une jonction p-n représentée schématiquement en figure 1.1.

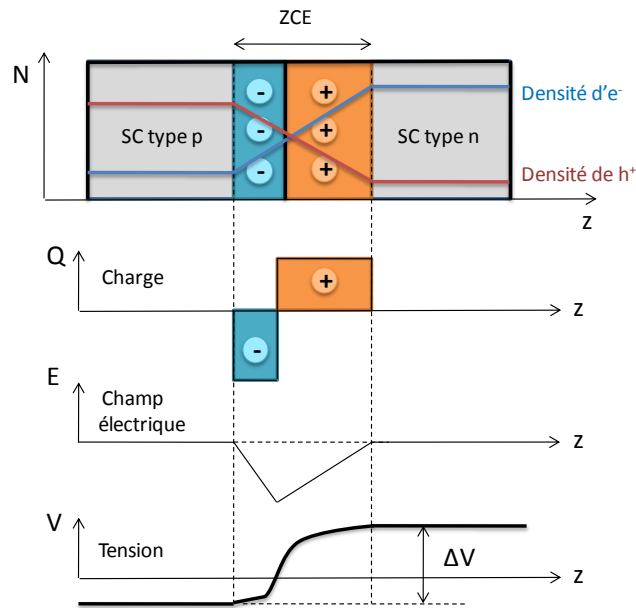
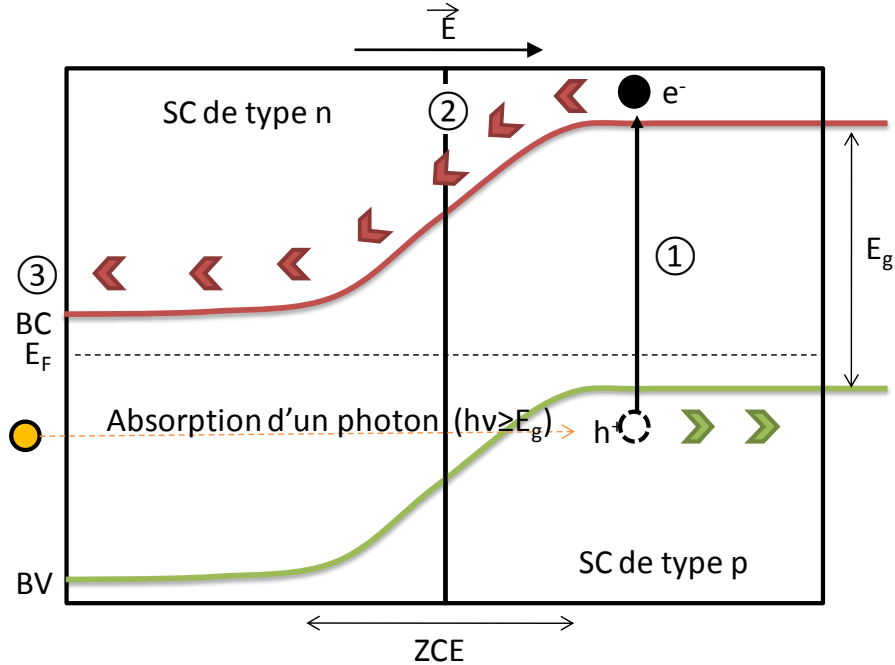


Figure 1.1. Schéma d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique.

Quand un semi-conducteur de type p est mis en contact avec un semi-conducteur de type n, les porteurs (électron : e^- , trou : h^+) se déplacent par gradient de concentration respectivement d'une région avec une haute densité de porteurs vers une région avec une faible densité de porteurs. Ce phénomène est appelé diffusion. Quand les électrons diffusent vers le côté p, ils laissent derrière eux des ions chargés positivement du côté n. Similairement, les trous laissent derrière eux des ions chargés négativement du côté p. Les ions fixes créés de part et d'autre de la jonction engendrent la création d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion. Le déplacement des porteurs libres dans le champ électrique est appelé courant de dérive. A l'équilibre (sans polarisation externe), les courants de diffusion et de dérive se compensent. Le champ électrique introduit au sein de la cellule solaire par la jonction p-n fournit la force nécessaire pour la séparation des charges de telle sorte que les électrons se déplacent de la zone p vers la zone n et les trous en sens inverse en suivant la courbure de

bande du dispositif, conséquence de la perturbation de l'hamiltonien du système due au champ. De chaque côté de la jonction, les matériaux dont les porteurs libres ont diffusé créent de ce fait une zone de charge espace (ZCE) formant une capacité au niveau de la jonction.



- ① Création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon
- ② Séparation des charges par la jonction p-n
- ③ Collecte des porteurs

Figure 1.2. Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homo-jonction p-n.

Une fois les porteurs de charge séparés, ils doivent être collectés par les contacts avant et arrière. Pour cela, la structure du dispositif doit faire en sorte de ne pas bloquer le passage du courant par des barrières énergétiques; les électrons doivent dans le cas idéal passer vers des états de moins en moins énergétiques au sein des bandes de conduction des différents éléments constituant la cellule. Un contact ohmique final avec les électrodes de la cellule assure une bonne collecte du courant. La figure 1.2 représente le cas simplifié d'une homo-jonction p-n permettant d'illustrer les différentes notions décrites ci-dessus.

❖ Structure des dispositifs à base de Cu(In,Ga)Se_2

Les dispositifs photovoltaïques standard à base de CIGSe sont constitués d'un empilement de couches minces $\text{Mo/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS/i-ZnO/ZnO:Al}$ dont les constituants sont décrits ci-dessous. Les épaisseurs de ces couches sont détaillées en figure 1.3.

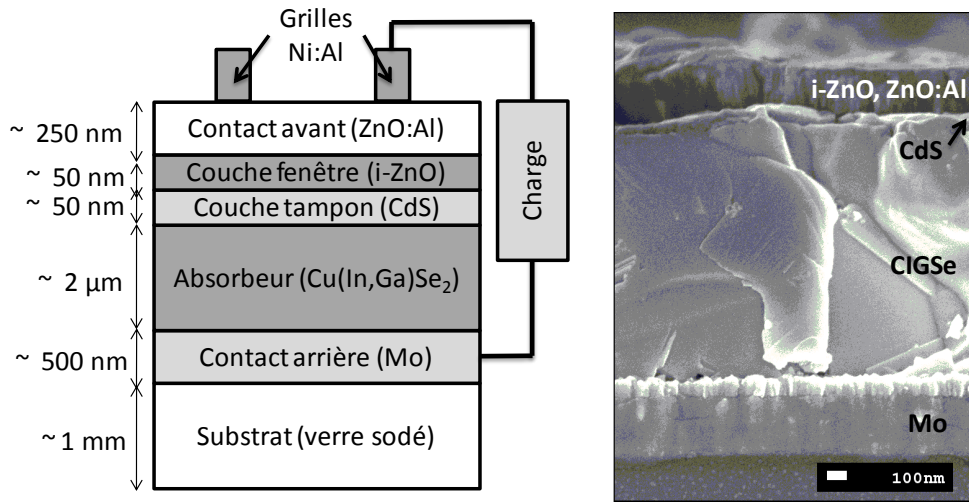


Figure 1.3. Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de CIGSe et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif.

Disponible et peu coûteux, le **substrat de verre sodé** est également approprié pour son coefficient d'expansion thermique adapté à la croissance de couches de CIGSe ainsi que pour sa faible rugosité. Sa bonne tenue mécanique aux températures de synthèse élevées ainsi que sa teneur en sodium sont également importantes. En effet, de nombreux travaux de recherche ont montré que le sodium contenu dans le verre (Na_2O) joue un rôle critique tant au niveau de la croissance que des performances photovoltaïques [RAU 1998]. Au sein de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, le sodium se situe principalement aux joints de grains et en surface [BODEGARD 1994], permettant ainsi de passiver les défauts et d'augmenter la densité d'accepteurs au sein de la couche de CIGSe [RUCKH 1996]. L'apport de sodium au sein de l'absorbeur peut également être contrôlé par ajout de couches barrière (Al_2O_3) entre le verre et le molybdène, puis par ajout de précurseurs contenant du Na (e.g. NaF) [RUDMANN 2003].

Le rôle du contact arrière est assuré par une couche de **molybdène** (Mo) déposée par pulvérisation cathodique magnétron ou par évaporation par canon à électrons. La grande stabilité à haute température de cette couche sous atmosphère sélénisée et sa faible résistivité en font un contact de choix, amélioré par une fine couche de MoSe_2 se formant à l'interface Mo/CIGSe lors de la synthèse de l'absorbeur [NISHIWAKI 1998]. La tenue en compression ou en tension joue un rôle important au niveau de la morphologie de la couche de Mo, ayant un impact direct sur la perméabilité au Na diffusant à travers le Mo et participant à la croissance du CIGSe [SCOFIELD 1994].

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la couche mince de **Cu_yIn_{1-x}Ga_xSe₂** joue le rôle de couche absorbante. Le CIGSe synthétisé au laboratoire par co-évaporation est un semi-conducteur I-III-VI₂ à bande interdite directe, possédant un coefficient d'absorption plus élevé que celui du Si dont la bande interdite est indirecte. Le composé obtenu est de structure cristalline chalcopyrite et de nature polycristalline, avec une taille de grains pouvant varier du dixième de micron au micron, suivant les conditions de synthèse. La bande interdite dépend du taux de Ga -noté x - de la couche (de $\sim 1,00$ eV pour le CuInSe₂ à $\sim 1,68$ eV pour le CuGaSe₂) et peut se calculer de la façon suivante [ALONSO 2002] :

$$E_g = 1.02 + 0,67x + bx(1 - x) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\%Ga}{\%Ga + \%In} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

où b est une constante optique dont les valeurs reportées dans la littérature varient dans l'intervalle [0,11 ; 0,24]. Outre le gallium, l'ajout de soufre, d'aluminium ou d'argent peut également permettre de modifier la valeur de la bande interdite du CIGSe [HAIMBODI 2000]. Ces adjonctions affectent principalement les plus bas états énergétiques de la BC [WEI 1995]. Malgré la difficulté à contrôler précisément la composition de la couche de CIGSe, de nombreux groupes de recherche ont obtenu des cellules solaires à haut rendement (supérieur à 15 %) avec une bande interdite comprise dans l'intervalle 1,2-1,4 eV (soit $x \sim 0,3$). Le CIGSe synthétisé au laboratoire possède une conductivité de type p, expliquée par la présence de défauts natifs et qui dépend donc fortement de la technique de dépôt employée. En effet, la sous-stœchiométrie en cuivre des couches entraînerait la substitution d'une partie des atomes de cuivre par des atomes d'indium $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ ou des lacunes de cuivre V_{Cu}^- , formant des complexes neutres de type $(2\text{V}_{\text{Cu}}^-, \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ et $(\text{V}_{\text{Se}}^+, \text{V}_{\text{Cu}}^-)$ qui expliqueraient la grande tolérance de ce matériau à la sous-stœchiométrie en cuivre et qui définirait le dopage de la couche de CIGSe [LANY 2008]. La formation naturelle d'une couche déficitaire en cuivre en surface de la couche mince de CIGSe aurait également été observée et serait due à l'accumulation de ces défauts complexes en surface [SCHMIDT 1993]. Cette couche pourrait être de composition proche du composé à défauts ordonnés CuIn₃Se₅ (ODC pour Ordered Defect Compound) [SCHMIDT 1993] ou constituée d'une ou deux monocouches atomiques de type (In,Ga)Se₂ [MÖNIG 2010], les lacunes de cuivre permettant de stabiliser la surface de l'absorbeur [JAFÉ 2001]. Les propriétés photovoltaïques du CIGSe dépendent donc également du taux de cuivre -noté y - présent dans la couche mince :

$$y = \frac{\%Cu}{\%Ga + \%In} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

Le taux de cuivre doit être compris entre 0,6-1,0 afin d'obtenir un CIGSe de qualité photovoltaïque, l'optimum se trouvant proche de la stœchiométrie [SHAFARMAN 2003]. Au-delà de cet intervalle, la phase conductrice de Cu_xSe commence à se former, dégradant les performances électriques des cellules [SCHOLDSTROM 2010].

La couche tampon de type n est constituée de **sulfure de cadmium** (CdS) déposée par bain chimique sur l'absorbeur afin de réaliser la jonction p-n. Cette couche tampon a également pour rôle de passiver les états de surface du CIGSe [KESSLER 1992] et de protéger la surface du CIGSe du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche fenêtre qui pourrait l'endommager. Les différents rôles de la couche mince de CdS seront plus amplement détaillés au cours du sous-chapitre I.A.2. La couche tampon ne devant pas être un obstacle à l'absorption des photons au sein de l'absorbeur, la largeur de bande interdite du CdS est plus grande que celle du CIGSe ($E_g(\text{CdS}) = 2,4 \text{ eV} > E_g(\text{CIGSe}) = 1,04\text{-}1,68 \text{ eV}$). Cependant, les paires électron-trou générées dans la couche de CdS ne sont pas collectées. Une explication possible proposée par Zabierowski *et al* consiste à supposer une inversion de champ à l'interface CdS/i-ZnO [ZABIEROWSKI 2010]. La densité de porteurs de la couche tampon est également supérieure à celle de l'absorbeur afin d'optimiser l'étendue de la zone de charge d'espace dans l'absorbeur. On retrouve aussi cette couche tampon CdS au sein des dispositifs à absorbeur CdTe.

Suite au dépôt des différentes couches présentées précédemment, une couche mince d'oxyde de zinc (**i-ZnO**, $E_g = 3,3 \text{ eV}$) est ajoutée à l'empilement. Bien que son rôle soit sujet à discussion, cette couche servirait à réduire les éventuels courants de fuite au niveau de la jonction et à protéger l'interface avant lors du dépôt de la couche d'oxyde transparent conducteur (oxyde de zinc dopé à l'aluminium **ZnO:Al**, $E_g \sim 4 \text{ eV}$), dont la pulvérisation est de plus haute énergie [KESSLER 1993]. Cette dernière, de type dégénéré n+, permet d'atteindre la conductivité nécessaire à la collecte des porteurs. Ces deux couches d'oxyde doivent présenter une transparence maximale afin de permettre une transmission optimale de la lumière incidente utile à l'absorbeur, d'où leur nom de couche fenêtre.

Enfin, une grille métallique est déposée sur chaque cellule afin d'améliorer l'extraction des porteurs de charge photogénérés. Ces grilles sont composées d'une superposition d'une couche de **nickel** ($e \sim 50 \text{ nm}$) et d'une couche d'**aluminium** ($e \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$) déposées par

évaporation par canon à électron. La couche de Ni améliore l'accroche du contact d'aluminium qui forme un contact ohmique à l'avant du dispositif.

Chaque matériau utilisé au sein de la cellule possède des propriétés chimiques et physiques qui peuvent affecter le comportement global du dispositif. La nature des interfaces formées a également un impact notable sur les performances des cellules. Les interfaces sont en effet des zones d'interaction critiques entre les différentes couches: les matériaux possédant entre autres différentes structures cristallines, paramètres de maille, affinités électroniques et chimiques ou coefficients de diffusion sont le siège préférentiel de défauts cristallins et d'interdiffusion. Nous reviendrons sur la problématique des interfaces au cours du paragraphe I.B.1.

I.A.2. Le rôle critique de la couche tampon CdS

Dans les cellules solaires à hétérojonction, la fonction première de la couche tampon est théoriquement de former la jonction électrique avec l'absorbeur de type p. Cependant, les nombreux travaux de recherche menés sur l'hétérojonction CIGSe/CdS ont démontré que la couche tampon de CdS déposée par bain chimique (CBD) possède d'autres avantages :

- La technique de dépôt par CBD permet un recouvrement optimal de la surface de la couche absorbante même pour des épaisseurs très faibles et des surfaces de CIGSe à forte rugosité; ce recouvrement permet la formation de la jonction et la passivation de défauts sur toute surface libre de l'absorbeur (y compris dans les crevasses qui peuvent se former entre les grains de CIGSe); il permet également de protéger efficacement la surface de l'absorbeur du dépôt de la couche de ZnO par pulvérisation cathodique;
- La présence d'ammoniaque dans le CBD permet un « nettoyage » de la surface du CIGSe avant le dépôt de la couche tampon, en éliminant d'éventuelles pollutions de surface qui se seraient formées lors de la mise à l'air de la couche de CIGSe [KESSLER 1992];
- La synthèse par CBD permettrait également une croissance par épitaxie des premières monocouches de CdS recouvrant l'absorbeur [FURLONG 1998], les paramètres de maille du CdS étant proches de ceux du CIGSe ($a_{\text{cigse}} = 5,76 \text{ \AA}$; $a_{\text{cds}} = 5,83 \text{ \AA}$); cette épitaxie est le meilleur moyen de minimiser le nombre de défauts de structure à l'interface;
- La diffusion du Cd dans la couche absorbante de CIGSe permettrait de doper n la surface de l'absorbeur et ainsi « d'enterrer » la jonction p-n [ABOU-RAS 2005]; la séparation de

la jonction physique (source de défauts) et de la jonction électrique aurait pour conséquence de diminuer la probabilité de recombinaison via des défauts dans la bande interdite résultant d'états d'interface;

- L'affinité électronique du CdS autorise un alignement idéal des BC de la couche tampon et de l'absorbeur (pour des absorbeurs standard à $x \sim 0,3$), évitant ainsi le blocage des électrons photo-générés ou leur recombinaison à l'interface; la structure de bande du dispositif à l'interface couche tampon/absorbeur sera plus amplement développée dans la partie I.B.1;
- La densité de porteurs de la couche de CdS étant relativement importante (de l'ordre de 10^{17}cm^{-3} [OZSAN 1994]), elle favorise l'obtention d'une large ZCE dans l'absorbeur et donc la collecte de photoélectrons générés dans le CIGSe loin de la jonction.

Les couches de CdS utilisées durant ce travail sont synthétisées par CBD à partir d'un mélange de solution d'ammoniaque [1 mol/L], d'acétate de cadmium [2,63 mmol/L] et de thiourée [95 mmol/L] dans lequel le substrat de CIGSe est immergé. Après 7 min de dépôt à une température de 60 °C, une couche de CdS de l'ordre de 50 nm d'épaisseur est obtenue. La couche tampon de CdS permet la réalisation de dispositifs à haut rendement de façon reproductible, auxquels pourront être comparés les cellules solaires à couche tampon Zn(O,S). Le fonctionnement optimal des cellules à couche tampon (CBD)CdS semble être dû à la combinaison des propriétés électroniques du CdS et aux avantages dus au dépôt par bain chimique; ces deux paramètres seront à prendre en compte pour le remplacement du (CBD)CdS par une couche tampon alternative déposée par voie physique.

I.B. Hétérojonctions et structure de bande

I.B.1. Hétérojonctions dans les dispositifs à base de Cu(In,Ga)Se_2

Les cellules solaires à base de CIGSe diffèrent du modèle idéal à homojonction présenté en figure 1.2, la jonction p-n ayant lieu entre deux matériaux de nature et propriétés opto-électroniques différentes. On parle alors d'hétérojonction. Afin d'établir la structure de bande d'un tel dispositif, il est tout d'abord nécessaire de définir les grandeurs physiques le caractérisant. Dans le cas des semi-conducteurs, la position du niveau de Fermi peut varier entre les bandes de valence et conduction suivant le dopage du matériau (contrairement au métal dans lequel le niveau de Fermi est fixe). Le travail de sortie, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et celui du vide, ne peut donc pas être considéré

comme un paramètre intrinsèque. On définit donc l'affinité électronique χ comme grandeur spécifique d'un semi-conducteur donné. L'affinité électronique est l'énergie qu'il faut fournir à l'électron situé dans le bas de la bande de conduction pour atteindre le niveau du vide. Considérons maintenant deux matériaux de largeur de bandes interdites (E_{g1} , E_{g2}) et d'affinités électroniques (χ_1 , χ_2) différentes formant une hétérojonction. Le niveau du vide étant continu le long de la jonction p-n, il peut y avoir apparition de discontinuités au niveau des BC et BV, comme présenté en figure 1.4.

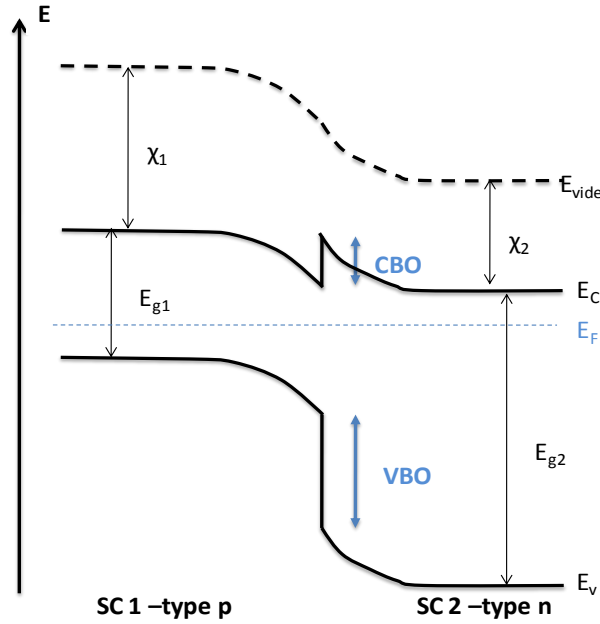


Figure 1.4. Structure de bande d'une hétérojonction formée entre deux semi-conducteurs (1,2) d'affinités et de largeur de bandes interdites différentes.

Selon l'approximation d'Anderson (considérant une interface parfaite sans défauts, dipôles ou diffusion), ces discontinuités énergétiques peuvent être calculées en utilisant les relations suivantes :

$$CBO_{(1,2)} = \chi_1 - \chi_2 \quad (\text{CBO pour Conduction Band Offset}) \quad (\text{Eq. 1-3})$$

$$VBO_{(1,2)} = E_{g1} - E_{g2} - CBO \quad (\text{VBO pour Valence Band Offset}) \quad (\text{Eq. 1-4})$$

Si cette discontinuité de bandes est positive, on parle de **barrière énergétique**. En revanche, une discontinuité négative entraîne une **marche énergétique** pour les électrons de la BC. En réalité, les deux matériaux se réorganisent généralement à l'interface de façon à minimiser leur énergie, diminuant ces barrières énergétiques sans pour autant les faire disparaître. Il en va de même dans les cellules solaires à absorbeur CIGSe, pour lesquelles on peut dénombrer plusieurs hétéro-interfaces, représentées sur la figure 1.5. Les particularités

concernant l'hétérojonction entre la couche tampon et l'absorbeur feront l'objet des paragraphes suivants.

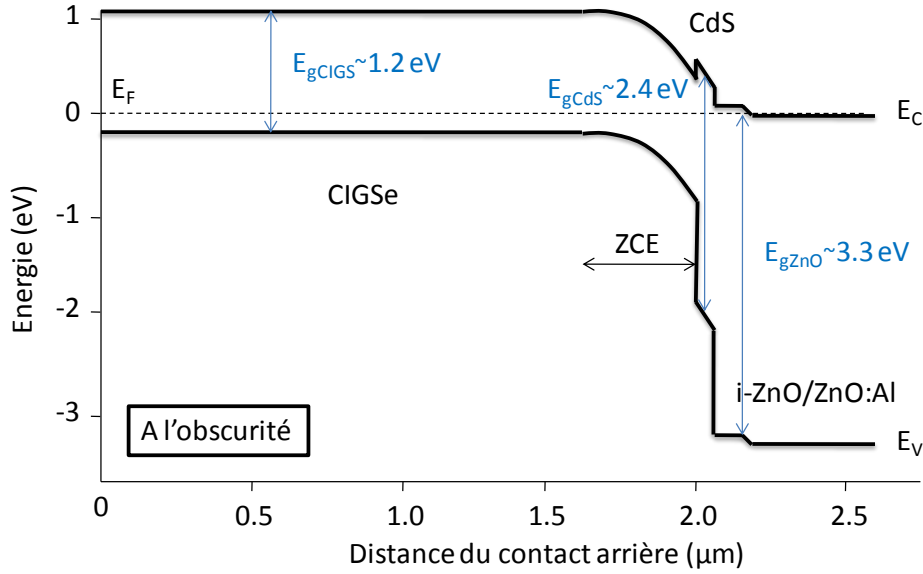


Figure 1.5. Structure de bande simplifiée d'une cellule solaire standard à absorbeur CIGSe.

❖ Hétérojonction $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/(\text{CBD})\text{CdS}$

La qualité de la jonction formée entre le CdS et le CIGSe -et plus particulièrement la discontinuité au niveau de la BC- conditionne la circulation des porteurs minoritaires dans le dispositif. Pour des dispositifs standards ($x \sim 0,3$) permettant d'atteindre de hauts rendements, la barrière énergétique théorique entre les BC du CIGSe et du CdS ($\text{CBO}_{(\text{CIGSe}/\text{CdS})}$) est de l'ordre de 0,3 eV [NELSON 1992]. Cette barrière énergétique semble favorable, car elle permettrait d'augmenter l'inversion de type n à la surface de l'absorbeur en rapprochant le bas de la BC du niveau de Fermi.

Cette inversion de surface est primordiale afin d'éviter les recombinaisons interfaciales. En effet, dans la ZCE, le taux de recombinaison R dépend à la fois de la durée de vie des porteurs de charge τ et de la densité des porteurs (n : densité d'électrons, p : densité de trous). Le taux de recombinaison peut être calculé en première approximation selon la formule suivante [KLENK 2001] :

$$R = \frac{n \cdot p}{\tau(n+p)} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

On a donc R maximum pour $p = n$, c'est-à-dire pour un niveau de Fermi situé au milieu de la bande interdite, ce qui correspond à la jonction électronique. Cette jonction doit donc être séparée autant que possible de la jonction physique, riche en défauts, afin de diminuer la probabilité de recombinaison des porteurs de charges à l'interface.

Minemoto *et al* ont simulé l'évolution des paramètres électriques standards (voir annexe V) en fonction de la valeur du CBO [MINEMOTO 2001]. Cette simulation est présentée en figure 1.6. On peut noter qu'une barrière énergétique trop haute (supérieure à 0,5 eV) ou trop large peut aller jusqu'à bloquer le passage du courant dans la cellule si aucune énergie extérieure n'est fournie. La présence d'une marche énergétique tend quant à elle à diminuer la différence de potentiel aux bornes de la cellule en augmentant la probabilité de recombinaison des porteurs [MALM 2005]. La couche tampon permet donc un alignement optimal des bandes de conduction, évitant une discontinuité négative entre le CIGSe et le ZnO.

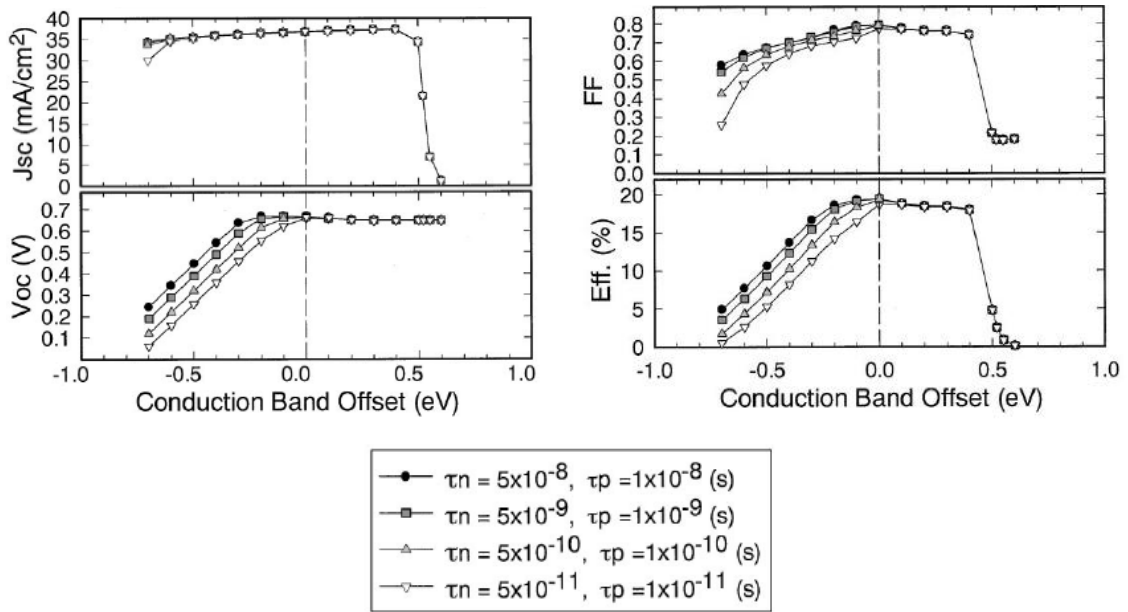


Figure 1.6. Simulation de l'évolution des paramètres électriques standard en fonction de la valeur du CBO présent à l'interface CIGSe/couche tampon, avec τ_n (resp. τ_p) la durée de vie des électrons (resp. des trous) à cette interface [MINEMOTO 2001].

Toutefois, l'interface abrupte CIGSe/CdS décrite ainsi ne reste qu'un modèle. En réalité, de nombreux phénomènes de diffusion ont lieu à cette interface : diffusion du sélénium dans le CdS [HESKE 1999], diffusion du cadmium dans l'absorbeur (pour des profondeurs allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) [NAKADA 1999]. De plus, l'épaisseur réduite de la couche de CdS limite la possibilité de formation d'une bande

interdite bien définie. C'est pourquoi certains groupes de recherche suggèrent que la couche de CdS ne sert qu'à passiver la surface et que la jonction p-n se fait en réalité entre la surface du CIGSe dopée n par diffusion du Cd et le volume de l'absorbeur dopé p [CANAVA 2003]. En outre, la couche en surface du CIGSe présente naturellement des propriétés physiques différentes du volume, créant ainsi une hétéro-interface au sein de l'absorbeur que nous allons détailler.

❖ Hétérojonction Cu(In,Ga)Se_2 /surface

Le rôle de la surface du CIGSe a été largement discuté au sein de la communauté internationale, mais il fait toujours débat actuellement et a donné lieu à diverses interprétations quant à l'origine de la différence de composition entre la surface et le volume du CIGSe.

Le premier modèle est celui de la couche d'ODC en surface, formée par auto-reconstruction de la surface du système favorisée énergétiquement [ZHANG 2002]; dans ce modèle, la distance entre le niveau de Fermi et les états les plus énergétiques de la BV en surface est plus grand que dans le volume du CIGSe et la bande interdite de l'ODC est d'environ 1,4 eV (pour $x \sim 0,3$), ce qui entraînerait une inversion de type n à la surface du CIGSe présentant les mêmes avantages que dans le cas de l'hétérojonction CIGSe/CdS. L'inversion de type n induite diminuerait lorsque le taux de gallium augmente [CONTRERAS 1996].

Le modèle de Herberholz *et al* [HERBERHOLZ 1999] quant à lui propose pour origine de l'inversion de surface un champ électrique provoqué par des états donneurs chargés positivement à la surface du CIGSe. Ce champ entrainerait une électro-migration des ions Cu^+ au sein du volume, laissant une couche surfacique avec une haute concentration de défauts chargés négativement; combinée à une courbure de bande due aux lacunes de Se, il résulterait en une haute barrière énergétique sur la BV à l'interface CIGSe/CdS et empêcherait la recombinaison des porteurs de charge à l'interface. En effet, Cahen *et al* [CAHEN 1989] suggèrent que l'inversion de surface serait due à des états de surface comme les lacunes de sélénium V_{Se} provenant d'une désorption surfacique du Se; la BC se retrouverait alors fortement courbée proche du niveau de Fermi. Ces états pourraient être passivés lors de la mise à l'air du CIGSe par réduction de l'oxygène, puis restaurés lors du dépôt par CBD du CdS, les oxydes formés à la surface se dissolvant dans l'ammoniaque.

Enfin, un autre modèle proposé par Mönig *et al* suggère une déplétion totale en cuivre des premières monocouches atomiques en extrême surface du CIGSe [MÖNIG 2010]. Ce modèle est soutenu par les calculs ab-initio effectués par Jaffe *et al* montrant que les surfaces polaires du CIGSe de type (112) peuvent être stabilisées par reconstruction de la surface en enlevant tous les atomes de cuivre [JAFJE 2001].

Quelle que soit son origine, cette déplétion en cuivre observée en surface a pour principale conséquence la distorsion de la structure de bande du CIGSe à l'interface avec la couche tampon et **l'inversion de surface** de type n. Kimura *et al* ont également montré que l'incorporation de sodium dans un composé de type CuIn_3Se_5 aurait pour conséquence une inversion de dopage de cette couche qui deviendrait alors de type p [KIMURA 1999] ; cependant ces observations n'ont pas été rapportées dans le cas de dispositifs CIGSe standard. Nous considérerons donc la déplétion en cuivre de type n, tout en sachant que ses propriétés restent très sensibles aux conditions de dépôt utilisées.

Outre le fait qu'elle permette de diminuer le taux de recombinaisons à l'interface, cette inversion en surface du CIGSe, qu'elle soit provoquée par la diffusion du Cd ou par la déplétion en Cu, revêt également une extrême importance lors de l'étude des défauts présents dans le volume et en surface de l'absorbeur. C'est en particulier le cas pour les **défauts complexes natifs** de type $(V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}})$ et $(\text{In}_{\text{Cu}}-2V_{\text{Cu}})$. Le modèle de Lany et Zunger prédit une distribution de charges non-uniforme dans l'absorbeur de ces défauts, qui dépend de la position du niveau de Fermi [LANY 2005, LANY 2008]. Sur la figure 1.7, la distribution des défauts liés aux complexes $(V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}})$ et $(\text{In}_{\text{Cu}}-2V_{\text{Se}})$ ont été séparées pour plus de clarté.

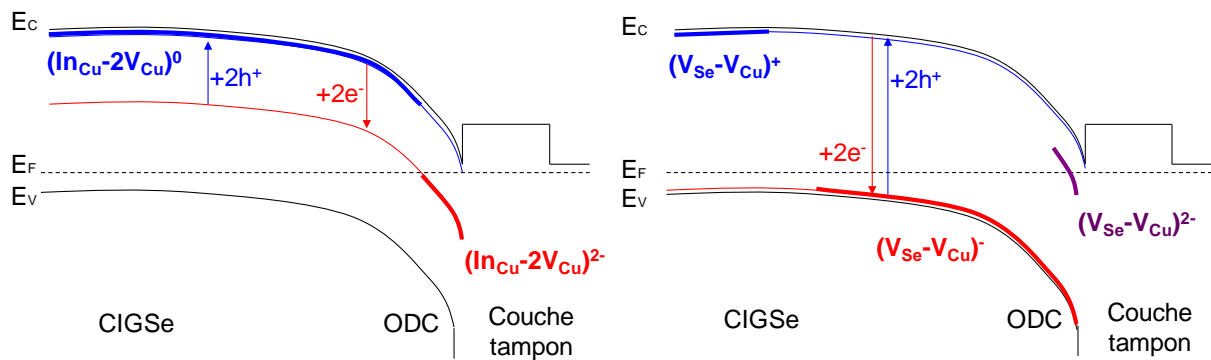
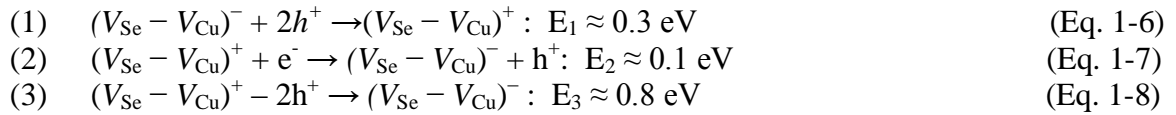


Figure 1.7. Schéma de la structure de bande de la région absorbeur/couche tampon et de la distribution de charge des états $(V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}})$ et $(\text{In}_{\text{Cu}}-2V_{\text{Cu}})$.

Si l'on considère par exemple les défauts de type $(V_{Se}-V_{Cu})$, ils agissent comme des pièges de type donneurs chargés positivement dans la région où le niveau de Fermi de l'absorbeur est proche de la BV. Proche de la ZCE, lorsque le niveau de Fermi est environ à 0,2 eV au-dessus de la BV, ces défauts forment des états accepteurs proches de la BC chargés négativement. La perturbation de l'équilibre du système (par illumination ou polarisation) modifie sa structure de bande et implique une redistribution de ces états chargés suivant les réactions décrites ci-dessous :



Les valeurs théoriques des barrières énergétiques associées aux différentes réactions sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par mesures de capacité et conductance transitoires sur des absorbeurs CIGSe seuls et des cellules complètes [URBANIAK 2009]. S'il y a inversion de type n ($E_f > E_v + 1 \text{ eV}$), il apparaît proche de l'interface une fine couche dans laquelle les niveaux profonds $(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ ou même $(V_{Se}-V_{Cu})^{3-}$ l'emportent, formant une accumulation de charge négatives située à proximité de l'interface avec la couche tampon.

Cette accumulation de charges négatives en surface de l'absorbeur est le point de départ d'un modèle électrique développé par Zabierowski *et al* appelé « **modèle p+** » (à cause du dopage de type p+ engendré par l'accumulation d'accepteurs dans cette région), permettant de décrire les nombreux phénomènes métastables observés dans les cellules solaires à absorbeur CIGSe, décrit dans la partie suivante. Ces défauts liés aux V_{Cu} sont également soupçonnés d'être responsables du phénomène d'ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur en surface (voir annexe IV).

I.B.2. Métastabilités dans les dispositifs à jonction Cu(In,Ga)Se₂/CdS

❖ Photodopage de la couche de CdS

Dans de nombreux cas, les couches tampon de type n comme le CdS possèdent une importante densité de pièges de type accepteur. En général, ces pièges ont une section efficace de capture des électrons plus petite (lorsqu'ils sont de type neutre) que celle de capture des trous (lorsqu'ils sont chargés négativement). Cette asymétrie est responsable du phénomène de **photodopage** (ou photoconductivité) [SCHONHERR 2010].

Le photodopage d'un matériau nécessite une source lumineuse d'énergie supérieure ou proche de celle de la bande interdite de la couche tampon. L'effet du photodopage sur la structure de bande du dispositif est représenté sur la figure 1.8. On observe un abaissement de la BC du CdS et une diminution de la barrière aux électrons située à l'interface [ORTON 1982]. En général, l'observation du photodopage de la couche de CdS reste indirecte puisqu'elle est observée à partir du changement des performances électriques du système sous illumination résultant de la diminution du CBO. Cependant, les mesures directes ont révélé que l'augmentation de la densité de porteurs libres dans le CdS sous illumination est bien plus élevée que la photoconductivité attendue résultant de porteurs photogénérés seulement, ce qui supposerait également l'intervention de défauts de niveau profond [GLOECKLER 2005]. Les modèles électriques basés sur le photodopage du CdS supposent donc une forte densité en défauts accepteurs profonds et de façon similaire en défauts donneurs peu profonds permettant de capturer des électrons à l'obscurité qui seront ensuite relâchés sous illumination, expliquant ainsi l'augmentation du dopage du CdS [GLOECKLER 2003].

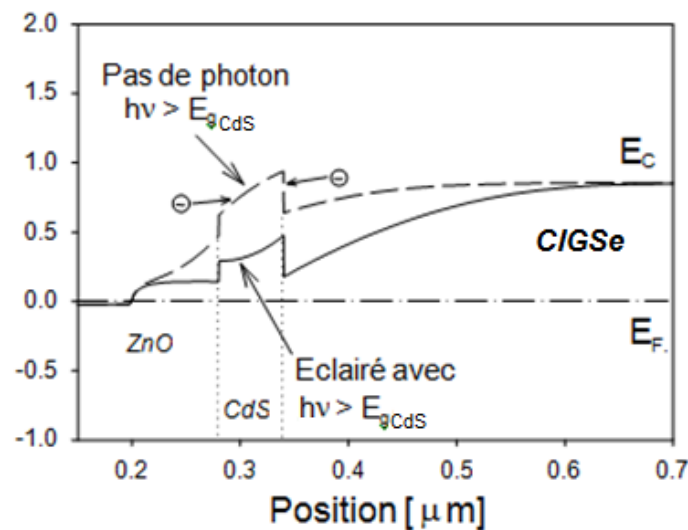


Figure 1.8. Représentation schématisée du phénomène de photodopage.

❖ Métastabilités dans le Cu(In,Ga)Se_2

Les divers phénomènes liés au comportement métastable de l'absorbeur induit sous illumination ou polarisation de la cellule ont été remarqués dès les années 1980 [RUBERTO 1987]. Zabierowski *et al* ont classifié la majorité des métastabilités observées selon trois catégories [ZABIEROWSKI 2001]:

(1) **Sous illumination aux grandes longueurs d'onde** (« illumination rouge »), donc ne pouvant pas être absorbée par l'ensemble CdS/ZnO , provoque une diminution métastable du V_{oc} et une augmentation de la capacité de la jonction CdS/CIGSe (donc des charges présentes dans cette région) ; cet effet serait attribué à une augmentation métastable de la concentration en accepteurs dans le CIGSe par photodopage de type p de l'absorbeur [MEYER 1999] ; un changement métastable similaire peut être observé après injection de porteurs minoritaires induite par polarisation directe du dispositif [IGALSON 1996] ;

(2) **Sous illumination aux courtes longueurs d'onde** (« illumination bleue »), le CdS absorbe les photons incidents et on peut observer une diminution de la capacité de la jonction qui pourrait correspondre à une diminution de la densité d'accepteurs dans l'absorbeur [ZABIEROWSKI 2001] ;

(3) **Sous polarisation inverse du dispositif à température ambiante** (ou supérieure) mène à une augmentation de la capacité de la jonction [RAU 2001] comme dans le cas de l'illumination sous lumière rouge, mais l'augmentation de la densité d'accepteurs se fait uniquement dans la région éloignée de l'hétérojonction.

L'ensemble de ces phénomènes métastables sont d'importance capitale pour le rendement des dispositifs puisque certains d'entre eux peuvent détériorer les performances du système. L'apparence à priori stable des dispositifs pourrait résulter de l'équilibre entre les effets bénéfiques et néfastes des perturbations induites par illumination et/ou polarisation [ZABIEROWSKI 2001]. L'ensemble de ces métastabilités seraient en fait les différentes facettes de défauts métastables capables successivement de piéger et libérer les porteurs de charge. L'explication la plus plausible jusqu'à aujourd'hui sur la nature de ces métastabilités s'appuie sur le modèle de Lany et Zunger décrit précédemment. Les défauts complexes ($V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$), capables de se convertir par capture ou émission de porteurs en défauts accepteurs ou donneurs, pourraient être responsables de ces observations, bien que ce point soit toujours sujet à débat [LANY 2006].

❖ Modèle p+

Comme nous l'avons vu, les cellules solaires à base de CIGSe ont un comportement électrique très sensible aux conditions de mesures. De nombreuses expériences ont montré que, dans le CIGSe , la concentration de défauts capables d'ajuster leur charge (en fonction de la concentration d'électrons et de trous dans l'absorbeur, en quelques secondes sur une large

gamme de température) peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à la concentration nette en accepteurs peu profonds, qui définit généralement le dopage du matériau [IGALSON 2007, CWIL 2008]. Par conséquent, l'interprétation des caractéristiques électriques des cellules solaires à base de CIGSe doit tenir compte de ces phénomènes métastables. Mais prendre en compte ces défauts métastables est relativement difficile puisque de nombreux facteurs influencent l'état des échantillons, comme la polarisation électrique (directe, inverse), l'énergie des photons incidents (rouge, bleu), les conditions d'illumination (circuit ouvert ou fermé) ou encore la température et le temps de traitement des échantillons. De plus, les deux défauts intrinsèques supposés être à l'origine de ces métastabilités (V_{Se} et In_{Cu} et leurs complexes avec V_{Cu}) se comportent de façon similaire sous illumination et polarisation [LANY 2006, LANY 2008, IGALSON 2007], ce qui complexifie d'autant plus le problème de l'interprétation des résultats. Néanmoins, une analyse minutieuse prenant en compte les propriétés des défauts métastables est nécessaire pour comprendre les facteurs limitant l'efficacité de conversion des cellules étudiées.

Il a été observé de nombreuses fois qu'en l'absence de photons absorbés dans la couche tampon, les cellules solaires à absorbeur CIGSe montrent un faible FF, la collecte des porteurs dépendant de la tension appliquée [RUBERTO 1987, IGALSON 2003, PUDOV 2005]. Dans les cas extrêmes, les caractéristiques $J(V)$ sous éclaircissement présentent de sévères distorsions, communément appelées « **effet double diode** » (voir figure 1.9.a). Dans le cas des cellules solaires à couche tampon CdS, la « lumière rouge » désigne les photons de basse énergie absorbés exclusivement dans le CIGSe ($h\nu < 1,6 \text{ eV}$) et la « lumière bleue » les photons de haute énergie absorbés également par le CdS ($h\nu > 2,4 \text{ eV}$). Bien qu'il soit généralement admis que l'effet de double diode soit causé par une barrière pour les photoélectrons à l'interface absorbeur/couche tampon, l'origine de cette barrière ainsi que sa position sont toujours sujet à discussion. Deux modèles principaux coexistent :

- (A) la barrière est attribuée à la discontinuité sur la bande de conduction (CBO) et est localisée précisément à l'interface [PUDOV 2005];
- (B) la barrière est située à quelques dixièmes de nanomètres au-delà à l'interface virtuelle entre la couche p+, causée par une courbure de bande inverse sous « lumière rouge », et le volume p du CIGSe [TOPIC 1997].

Plusieurs arguments soutiennent le modèle (B) (appelé **modèle p+**), qui sera par la suite utilisé pour l'analyse des courbes $J(V)$ au cours du chapitre III. Il a été montré que pour une température supérieure à 250 K, la barrière à l'interface $\text{CIGSe}/\text{couche tampon}$ affecte le transport des photoporteurs pour une valeur $\text{CBO} > 0,3 \text{ eV}$, alors que le CBO est considéré comme inférieur dans la plupart des cellules étudiées. Le modèle (A) paraît également contradictoire avec le résultat expérimental selon lequel l'illumination sous « lumière bleue » cause toujours une baisse significative de la capacitance de la jonction [ZABIEROWSKI 2001]. De plus, les métastabilités observées sur le FF s'accompagnent du changement persistant de la distribution de charges négatives dans l'absorbeur due à la lumière absorbée uniquement dans le CIGSe [ZABIEROWSKI 2007]. Le modèle (A) peut cependant être appliqué dans certains cas, pour certaines cellules aux basses températures ($< 200 \text{ K}$).

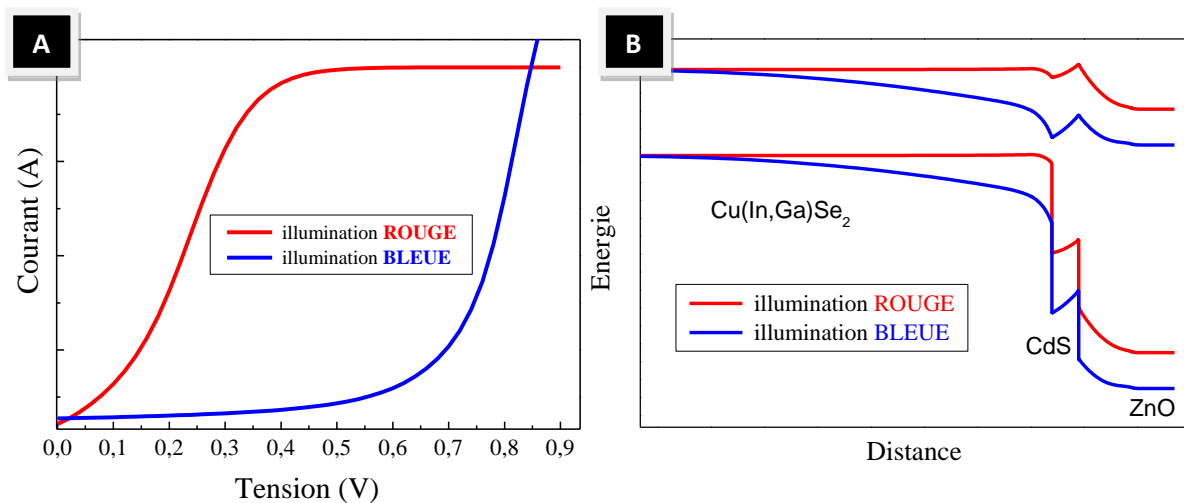


Figure 1.9.a/ Caractéristiques électriques d'une même cellule à jonction CIGSe/CdS sous AM1.5 et sous « lumière rouge » ; **b/** Modèle p+ correspondant à une polarisation de 0,6 V.

Dans la première approche (modèle A), l'action de « guérison » des défauts apportée par les photons de haute énergie (lumière bleue) est expliquée par le photodopage de la couche tampon, qui décale le pic du CBO en dessous du minimum de BC du CIGSe dans la région de bande plate supprimant ainsi la barrière pour les photoélectrons. En revanche, dans le modèle B, l'origine de la barrière se trouve dans la courbure de bande inverse dans l'absorbeur sous lumière rouge et sous polarisation inverse (voir figure 1.9.b). Cette barrière est causée par une accumulation de charges positives (de trous libres) qui ne peuvent pas pénétrer dans la région de l'interface à partir de l'absorbeur en raison d'une très forte courbure de bandes dans la couche p+ due à la présence des défauts complexes accepteurs [NIEMEGEREERS 1998]. Sous éclairage bleu, les charges négatives dans cette couche sont neutralisées par des photo-trous

injectés de la couche tampon vers la région de l'interface et la barrière disparaît. L'existence d'une telle couche proche de l'interface avec une charge négative excédentaire a été initialement postulée dans [TOPIC 1997, NIMEGEERS 1998] pour l'explication d'un comportement non idéal des courbes $J(V)$ à l'obscurité et sous illumination. Les récents calculs théoriques de Lany et Zunger justifient le modèle de la couche $p+$ [LANY 2005, 2006, 2008], puisqu'ils prédisent une distribution non uniforme des défauts intrinsèques In_{Cu} et V_{Se} dans l'absorbeur en fonction des charges négatives accumulées dans le voisinage de l'interface $\text{CIGSe/couche tampon}$.

I.C. Couches tampon alternatives à base de Zn

I.C.1. Vers le remplacement du CdS

Le remplacement de la couche tampon CdS par une couche tampon exempte de cadmium est un des challenges de la communauté depuis une vingtaine d'années. En effet, le cadmium est un élément hautement cancérigène [OSHA 2009], qui bien que présent en très faible quantité en tant que couche tampon et pouvant être recyclé en fin de vie des panneaux, représente un danger potentiel lors de son stockage sur les sites de production. Les programmes européens environnementaux (comme REACH) devraient d'ici quelques années interdire l'utilisation des tels produits nocifs au sein des industries [REACH 2011]. Un autre problème posé par cette couche tampon concerne le rendement du dispositif, puisque les photoporteurs générés à partir de l'absorption de photons dans le CdS ($E_g = 2,4 \text{ eV}$) ne sont pas collectés. Enfin, au niveau industriel, la synthèse de ce composé s'effectue par CBD et entraîne une rupture du vide sur la chaîne de production, ainsi que des coûts occasionnés par le stockage de réactifs dangereux (cadmium, thiourée, ammoniac) et le traitement des déchets toxiques. La problématique est donc double, puisqu'il s'agirait dans l'idéal de substituer à la fois le matériau et la technique de dépôt.

Parmi les nombreux travaux réalisés par la communauté internationale du CIGSe sur cette substitution, les couches tampon alternatives synthétisées donnant les dispositifs avec les meilleurs rendements sont à base de zinc ou de sulfure d'indium. La figure 1.10 donne un aperçu de ces rendements en fonction de la technique de dépôt et de la nature des matériaux utilisées [NAGHAVI 2009]. Les absorbeurs considérés proviennent de différents groupes de recherches ce qui rend la comparaison difficile, mais il en ressort une tendance laissant à penser que des rendements plus importants peuvent être obtenus pour les couches tampon

déposées par procédé chimique (CBD, ILGAR, ALD) comparés aux procédés physiques (co-évaporation, pulvérisation cathodique). Ces différences de rendement peuvent être expliquées par :

- des différences de composition des couches synthétisées dues aux conditions de dépôt; les dépôts par CBD entraînent par exemple la formation d'hydroxydes qui peuvent modifier la composition de la couche et sa structure de bande [HUBERT 2007];
- la diffusion d'éléments dans l'absorbeur, comme le zinc dans le cas des couches tampon $\text{Zn}(\text{O,S})$, qui permettrait un meilleur « enterrement » de la jonction p-n dans le CIGSe [WITTE 2010];
- le parfait recouvrement de la surface de l'absorbeur permis par les méthodes de dépôt chimique;
- le « nettoyage » de la surface de l'absorbeur dans le cas du CBD et de l'ILGAR, l'ALD ne permettant pas d'obtenir des rendements équivalents dans le cas d'absorbeurs « contaminés » en surface [PLATZER-BJORKMAN 2006].

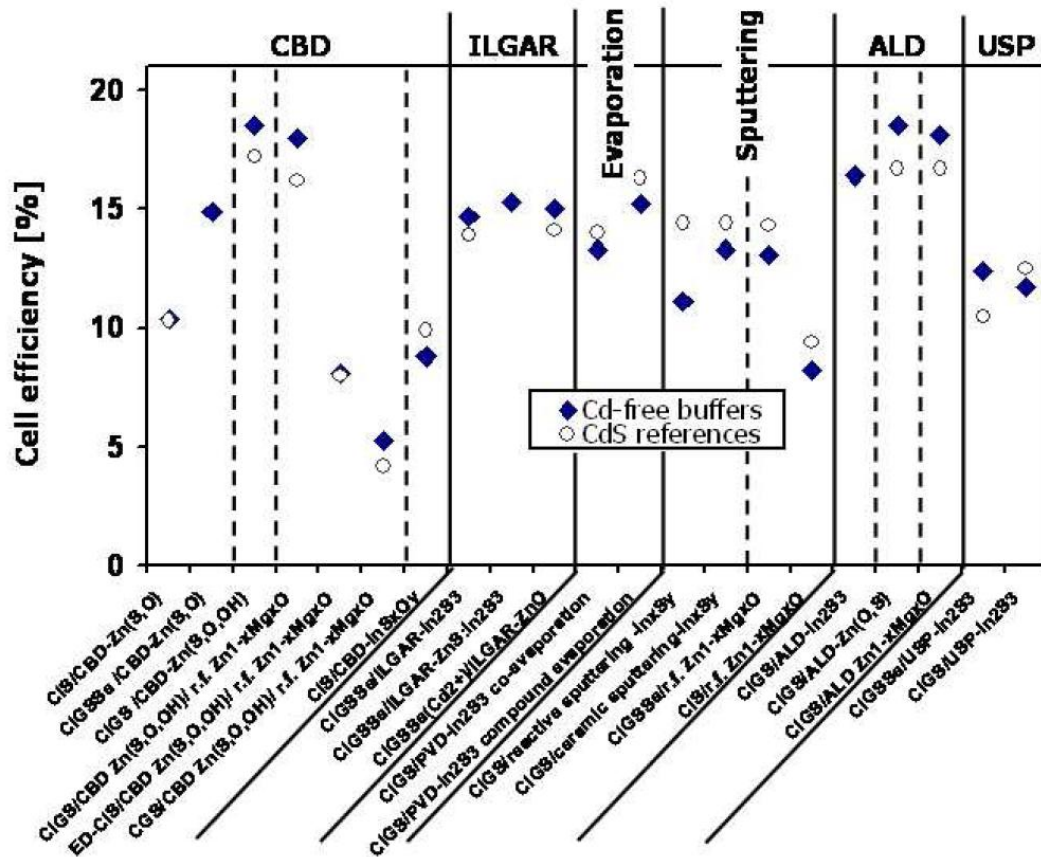


Figure 1.10. Résumé des rendements record obtenus sur des cellules CIGSe avec couches tampon alternatives [NAGHAVI 2009].

Cependant, une méthode de dépôt par voie chimique ne conditionne pas forcément l'obtention de hauts rendements, la qualité du matériau déposé rentrant aussi en compte. La compréhension actuelle du système a permis de dresser un cahier des charges du matériau qui pourrait remplacer le CdS. Les principaux pré-requis sont :

- (i) Une large bande interdite, supérieure à celle du CdS, afin de transmettre un maximum de photons vers l'absorbeur ;
- (ii) Une structure de bande optimale (voir partie I.B.1);
- (iii) La juxtaposition des structures cristallines au niveau de la jonction doit être idéale de façon à générer le moins de défauts (et donc de centres de recombinaisons) possibles lors de la croissance de la couche tampon ; pour les mêmes raisons, le composé doit être stable dans le temps ;
- (iv) Le dopage n de la couche tampon doit être idéalement plus élevé que celui de l'absorbeur de façon à confiner la ZCE dans l'absorbeur; une forte densité de dopage est également nécessaire afin d'éviter la génération des porteurs minoritaires, permettant ainsi de réduire le courant inverse; cependant, un trop fort dopage pourrait également entraîner un courant de recombinaison par effet tunnel à l'interface dans le cas d'une forte discontinuité de bande ;
- (v) Le matériau doit également avoir une faible résistivité, de façon à ne pas perturber le passage du courant ; il peut être résistif mais doit dans ce cas être déposé en couche très fine (< 15 nm) afin de permettre le passage des électrons par effet tunnel ;
- (vi) Ce matériau doit pouvoir être synthétisé suivant une méthode de dépôt permettant de passiver les états de surface du CIGSe sans endommager la surface, tout en assurant un recouvrement total de l'absorbeur.

Ainsi, la substitution de la couche tampon de CdS déposée par CBD par une couche tampon alternative déposée par PVD ne consiste pas simplement à remplacer un matériau par un autre aux propriétés équivalentes. Le procédé de dépôt et la qualité de l'interface formée avec la couche de CIGSe seront des paramètres importants à prendre en compte tout au long de l'étude.

II.C.2. Couches tampon à base de Zn - Etat de l'art

❖ Couches tampon à base de Zn

Les composés à base de Zn étudiés en tant que couches tampon alternatives font partis du groupe des semi-conducteurs II-VI et ont une bande interdite directe, contrairement aux composés à base de sulfure d'indium également étudiés. Le ZnS, le ZnSe et le ZnO ainsi que certains de leurs composés ternaires sont parmi les matériaux donnant les meilleures performances électriques. Les principales caractéristiques matériau des couches tampon à base de Zn ont été répertoriées dans la table 1.1 [PLATZER-BJORKMAN 2006-2].

	Bande interdite (eV)	Affinité élec. (eV)	Structure	Paramètre de maille (Å)	Densité (g/cm ³)
ZnO	3,3	4,0	wurtzite	a=3,25 ; c=5,21	5,6
ZnS	3,8	3,9	wurtzite	a=3,82 ; c=6,26	4,1
ZnS	3,7	3,9	blende	5,42	4,0
ZnSe	2,7	-----	blende	5,68	4,0
MgO	7,7	-----	blende	4,21	3,6
CdS	2,4	3,8	blende	5,83	4,8
CdS	2,4	3,8	wurtzite	a=4,16 ; c=6,76	4,8

Table 1.1 Principales caractéristiques matériau des couches tampon à base de Zn.

Le **sulfure de zinc** (ZnS) a été le premier matériau étudié pour remplacer le CdS, le zinc suivant le cadmium dans la colonne 12 de la classification périodique. Les premiers résultats de cellules solaires CIGSe à couche tampon ZnS, reportés en 1992, atteignaient à peine 10 % de rendement dû au large CBO (~ 1,6 eV) présent à l'interface absorbeur/couche tampon [ORTEGA-BORGES 1992]. C'est sous forme de composé ternaire Zn(O,S) que cette couche tampon a permis l'obtention du meilleur rendement atteint par un dispositif CIGSe à couche tampon alternative ($\eta = 18,6$ % avec couche anti-reflet [CONTRERAS 2003], record module de 15,2 % sur 855 cm² [KUSHIYA 2009]). Les couches minces de ZnS (ou Zn(O,S)) répertoriées dans la littérature ont été synthétisées selon cinq techniques de dépôt différentes : le CBD, le dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition, ALD), l'évaporation, la pulvérisation cathodique et une technique constituée de successions de dépôts de précurseurs et d'expositions sous flux gazeux réactif (Ion Layer Gaz Reaction, ILGAR) [HARISKOS 2005]. Le CBD est la technique permettant d'obtenir les meilleures performances électriques et sera décrit plus explicitement dans la partie suivante. Cependant, malgré les nombreux avantages de cette technique, un de ses principaux inconvénients est qu'il est difficile de

contrôler le rapport O/S des couches. Le développement de dépôt par ALD des couches de $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ (avec $0 \leq z \leq 1$) a permis d'étudier l'influence du taux d'oxygène incorporé dans les couches de ZnS. Il a été montré que l'évolution de la structure de bande du système $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ en fonction de z pouvait permettre d'adapter la bande interdite et l'affinité électronique de la couche. La figure 1.11 représente cette évolution : jusqu'à un taux de 50 % en soufre, les états énergétiques les plus hauts de la bande de valence $E_{V_{\max}}$ se décalent progressivement vers le niveau de Fermi alors que les états composant le bas de la bande de conduction $E_{C_{\min}}$ restent quasi-constant. Pour un taux de soufre supérieur à 50 %, $E_{C_{\min}}$ s'éloigne progressivement du niveau de Fermi et $E_{V_{\max}}$ reste fixe [PERSSON 2006], d'où une bande interdite de valeur minimale (2,8 eV) atteinte pour $z \sim 0,5$. D'un point de vue cristallographique, cette évolution se traduit par une substitution de l'oxygène par le soufre (respectivement du soufre par de l'oxygène) dans la maille hexagonale du ZnO pour $z < 0,5$ (respectivement du ZnS pour $z > 0,5$), en passant par un état de transition amorphe pour $z \sim 0,5$. A noter que les couches de $\text{Zn}(\text{O,S})$ déposées par ALD présentent un gradient naturel de soufre ($z_{\text{interface}} > z_{\text{volume}}$) [PLATZER-BJORKMAN 2006]. Les dispositifs à couche de ZnS pur donnent les meilleurs Voc mais des FF et Jsc très bas. Les meilleurs rendements ont été atteints par ALD pour $z \sim 0,15$ ($\eta \sim 18\%$), pour des couches d'environ 15 nm et pour des CIGSe ayant été stockés sous vide, la qualité de la surface du CIGSe ayant une influence considérable sur les performances des dispositifs [PLATZER-BJORKMAN 2006-2]

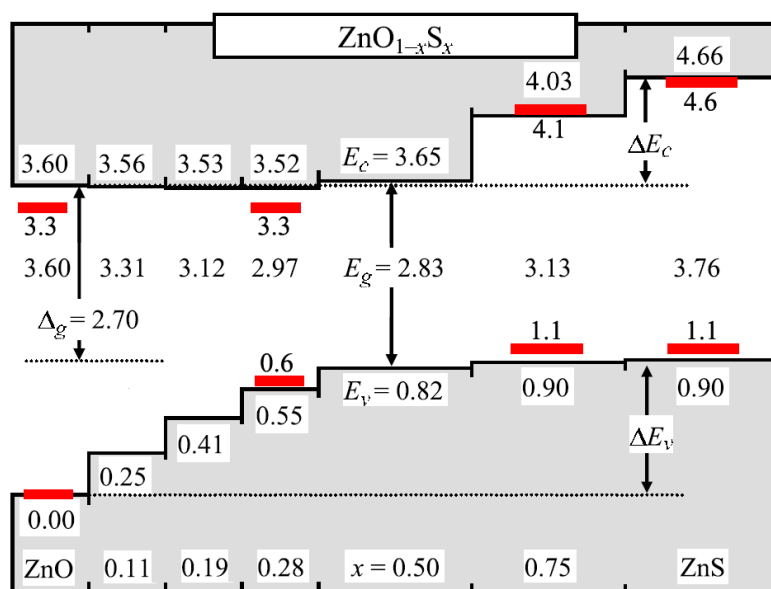


Figure 1.11. Structure de bande théorique du composé $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ en fonction de la teneur en soufre (valeurs mesurées par méthodes optique et spectroscopie de photoélectrons (UPS) en rouge sur des couches (ALD) $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$) [PERSSON 2006].

Très récemment, les couches minces de Zn(O,S) déposées par PVD ont également commencé à être appliquées aux cellules solaires à absorbeur CIGS (soufré). Ces dépôts ont été réalisés soit par co-pulvérisation cathodique sous flux d'Ar pur de deux cibles de ZnO et ZnS à température ambiante [MINEMOTO 2010], soit par pulvérisation réactive d'une cible de ZnS sous flux d'un mélange Ar/O₂ et pour différentes températures de dépôt [GRIMM 2009]. Les études matériau de ces couches ont révélé une évolution des propriétés en fonction du taux de soufre proche de celle observée sur les couches (ALD)Zn(O,S) [MINEMOTO 2010]. Les meilleurs rendements ont été obtenus dans le premier cas pour des taux de soufre proche de 20 %, dans le second cas pour des températures de dépôt de l'ordre de 200 °C. Cependant, ces rendements ($\eta \sim 8 \%$) restent largement inférieurs aux « références CdS », contrairement au cas des cellules à couche tampon (ALD)Zn(O,S).

Les couches tampon à base de **sélénure de zinc** (ZnSe) ont également permis l'obtention de hauts rendements de conversion. Ces couches peuvent être déposées par CBD, ALD, co-évaporation ou épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy, MOVPE) [HARISKOS 2005]. La technique CBD développée par Ennaoui *et al*, utilisant un sel de zinc, de l'ammoniaque et de la sélénourée, a permis d'obtenir des rendements proches de 15 % [ENNAOUI 2001]. Cependant, l'instabilité du composé sélénourée ainsi que son prix rend ce type de procédé inadapté à l'industrialisation d'une telle couche tampon. Les autres types de dépôt sont de ce point de vue plus adaptés, mais n'ont permis d'obtenir que des rendements largement inférieurs à ceux obtenus par CBD (record à 12,6 % pour la MOVPE, 11,5 % pour l'ALD et 9 % pour l'évaporation) [MUNZEL 2001, OHTAKE 1995]. L'épaisseur extrêmement fine de ZnSe (5-10 nm) requise pour les hauts rendements de conversion est un paramètre critique de cette couche tampon. Associé à de l'indium sous forme ZnInSe_x, ce matériau déposé par évaporation a cependant permis de synthétiser des dispositifs allant jusqu'à 15,3 % de rendement [OHTAKE 1998].

Les dispositifs à couches tampon à base d'**oxyde de zinc** (ZnO) (i.e. dont la couche fenêtre peut être considérée comme couche tampon) ont également été étudiés. D'un point de vue industriel, la suppression sans remplacement de la couche tampon CdS serait idéale, réduisant ainsi les coûts et temps de fabrication des panneaux. De nombreuses techniques de synthèse, comme la PVD, le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition, MOCVD), l'ALD, l'électro-dépôt (ED), le CBD et l'ILGAR, ont été étudiées [HARISKOS 2005]. Cependant, les rendements obtenus (et

notamment le V_{oc}) restent largement inférieurs à ceux des « références CdS » synthétisées pour comparaison. En revanche, l'incorporation de magnésium au sein du ZnO a permis de réaliser de meilleurs dispositifs (jusqu'à 18,1 % obtenu par ALD [HULTQVIST 2007]), le magnésium permettant essentiellement de jouer sur l'affinité électronique du matériau et favorisant un meilleur alignement des bandes avec le CIGSe standard (voir figure 1.12) [MINEMOTO 2000].

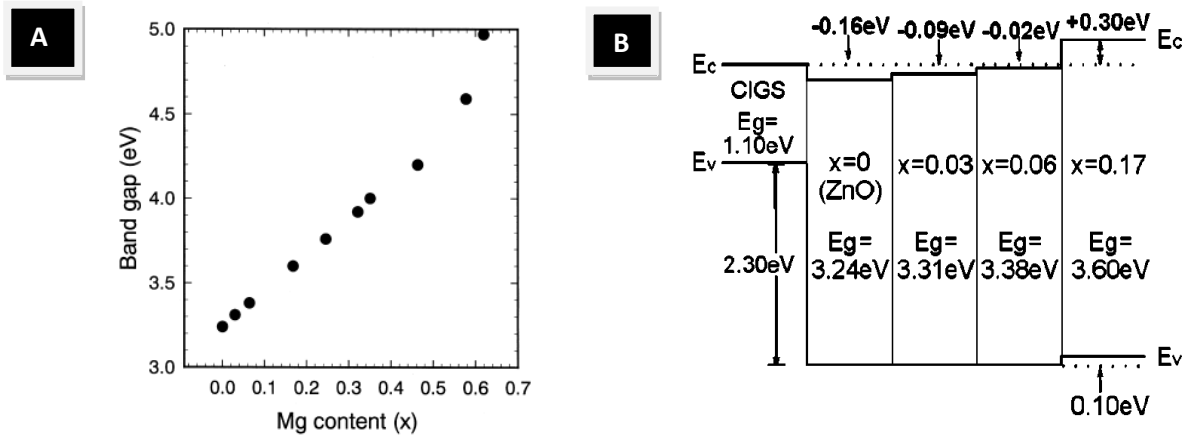


Figure 1.12. a/ Evolution de la bande interdite du $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ en fonction de la teneur en magnésium, pour des couches synthétisées par PVD [MINEMOTO 2000]; b/ Structure de bande du composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction de la teneur en magnésium [MINEMOTO 2001].

Les couches de $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ peuvent également être utilisées en tant que couches fenêtre déposées sur les structures Mo/CIGSe/Zn(O,S) . Habituellement, le taux de magnésium utilisé dans ce cas étant d'environ 25 % et le $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ a une bande interdite d'approximativement 4 eV [HARISKOS 2007]. Nous reviendrons sur le rôle du $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ dans ces structures dans la sous-partie concernant les performances de dispositifs à couche tampon $(\text{CBD})\text{Zn(O,S)}$.

❖ Couches tampon Zn(O,S) déposées par CBD

Les couches tampon alternatives Zn(O,S) déposées par bain chimique sont étudiées depuis une vingtaine d'années par la communauté internationale. Cependant les progrès les plus importants dans le domaine ont été réalisés cette dernière décennie par Showa Shell [KUSHIYA 2000] et ont permis par la suite aux différents groupes d'obtenir des dispositifs à couche tampon Zn(O,S) avec des rendements de conversion proches des « références CdS ». Bien que les réactifs utilisés par les différentes équipes de recherche restent les mêmes (sel de zinc, thiourée (TU), ammoniac), les concentrations utilisées, la composition finale des couches et les rendements des dispositifs diffèrent.

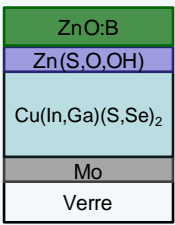
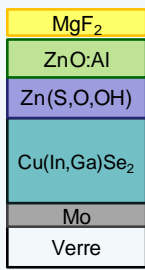
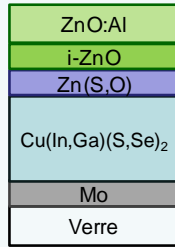
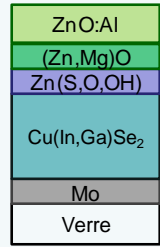
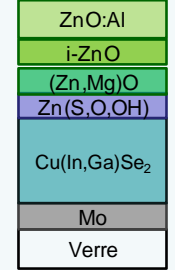
Groupe [ref]	Showa Shell [KUSHIYA 1996]	AGU [CONTRERAS 2003]	HZB [ENNAOUI 2006]	IRDEP [HUBERT 2009]	Univ. Uppsala [UHL 2009]
Réactifs (* = préchauffés)	[Zn]=0,15 M [TU]=0,60 M [NH ₃]=4,90 M	[Zn]=0,16 M [TU]=0,6 M [NH ₃]=7,5 M	[Zn]=0,16 M [TU]=0,6 M [NH ₃]=4,0 M	[Zn]*=0,1 M [TU]*=0,4 M [NH ₃]=1,5 M	[Zn]*=0,15 M [TU]*=0,60 M [NH ₃]=4,90 M
T°bain	80°C	80°C	75°C	80°C	80°C
Temps de dépôt	-	80 min	15 min	8 min	10 min
Type de dispositifs étudiés					
Epaisseur	<10 nm	60 nm	15 nm	10 nm	15 nm
Composition	Zn(S,O,OH) (20% Zn(OH) ₂)	ZnS(O,OH) Zn/S/O:48/28/24	Zn(S,O)	Zn(S,O,OH)	Zn(OH,S) S/Zn=0,6
Gradient O/S	-	O vers S	S vers O	-	O vers S
Performances (aire=0,5cm ²)	15,3% [Aire=8,56 cm ²]	18,6% (ref. CdS: 18,8%)	10,4% (ref. CdS:10,3%)	15,7% (ref. CdS:14,5%)	13,2% (ref. CdS: 14,5%)

Tableau 1.2. Résumé des différents protocoles CBD et structures étudiées par les groupes de recherche ayant publiés sur les dispositifs à couche tampon Zn(O,S).

Le tableau 1.2 résume les différences majeures notées concernant les types de dispositifs étudiés et les principales caractéristiques du dépôt. Les détails concernant le dépôt par bain chimique seront abordés dans le chapitre II. La concentration en ammoniacque dans le milieu réactionnel est la principale différence constatée entre les protocoles utilisés (de 2,5 M à 7,5 M), ce qui laisse penser que ce paramètre n'est pas déterminant pour la synthèse de couche de qualité photovoltaïque (un excès de NH₃ suffit). Dans chaque cas, les hydroxydes présents dans le bain sont en concentration largement supérieure à celle des ions sulfure et peuvent donc être incorporés à la couche déposée. Les traces de carbone trouvées dans les couches par FTIR ou XPS [BHATTACHARYA 2005] peuvent provenir de la thiourée présente dans le bain et constituant la source d'ions sulfure [ENNAOUI 2006]. D'après Froment *et al*, les couches de Zn(O,S) synthétisées sont constituées de nanoparticules, composées d'oxygène présent sous forme ZnO et Zn(OH)₂, dans une matrice de ZnS [FROMENT 1995]. L'ensemble des couches étudiées ont été recuites à 200 °C sous air pendant 10 min avant le dépôt de la couche fenêtre afin de limiter la présence d'hydroxyde. Bar *et al* ont montré que le recuit de la couche tampon a également un impact sur l'interface

CIS/ $\text{Zn}(\text{O,S})$ en favorisant l'interdiffusion du Cu et du Zn [BAR 2006]. Il aurait également comme conséquence une augmentation de l'affinité électronique de la couche tampon, ce qui améliorerait la courbure de bande à l'interface du dispositif (voir figure 1.13), d'où la hausse des performances électriques après recuit.

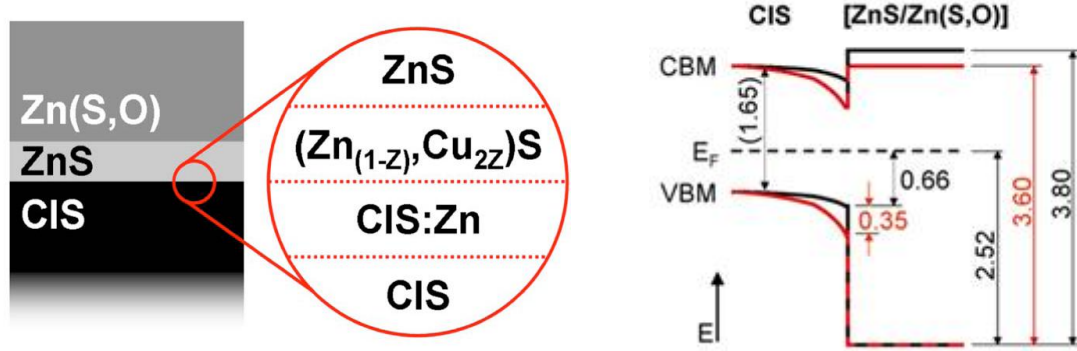


Figure 1.13. Impact du recuit du dispositif CIS/ $\text{Zn}(\text{O,S})$ sur la nature de l'interface et sur la structure de bande du dispositif (en rouge après recuit) [BAR 2006].

Il est également intéressant de noter que bien que tous obtiennent un mélange de phases ZnS , ZnO et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (dû à la proximité des produits de solubilité du sulfure de zinc et de l'hydroxyde de zinc), les gradients de composition en oxygène et soufre au sein de la couche varient. Cette diversité de gradient pourrait éventuellement être due à l'influence du substrat sur la croissance des premières couches déposées, selon que l'absorbeur chalcogénure est à base de soufre et/ou de sélénium. Les différences de propriétés des absorbeurs utilisés par chaque équipe pourraient également expliquer les différences de rendement observés ainsi que les différences de conditions expérimentales nécessaires à la synthèse d'une couche tampon $\text{Zn}(\text{O,S})$ adaptée, notamment le temps de dépôt de la couche. On peut également noter que contrairement aux couches tampon (CBD) CdS , la vitesse de dépôt de la couche de (CBD) $\text{Zn}(\text{O,S})$ est relativement lente (en moyenne 1nm/min contre 10 nm/min pour le CdS), et ce quelle que soit le protocole employé. Le préchauffage des réactifs et leur ordre d'introduction ont permis d'augmenter les vitesses de dépôt environ d'un facteur 2 [ENNAOUI 2006, HUBERT 2009], ce qui reste insuffisant si l'on souhaite synthétiser des couches tampon (CBD) $\text{Zn}(\text{O,S})$ aussi épaisses que celles de CdS (si toutefois cela s'avère nécessaire, ce qui pourrait être le cas puisque le record en terme de rendement de conversion obtenu par Contreras *et al* a été effectué avec une couche tampon de (CBD) $\text{Zn}(\text{O,S})$ d'environ 100 nm d'épaisseur [CONTRERAS 2003]).

Une autre différence notable entre les dispositifs étudiés par les différentes équipes réside dans la nature et la technique de dépôt de la couche fenêtre utilisée. Contreras *et al* dépose directement la couche de ZnO dopé comme couche fenêtre sur leur couche tampon de Zn(O,S) d'environ 60 nm. Showa Shell a montré que le dépôt de i-ZnO par MOCVD permettait l'obtention de meilleurs résultats comparé au i-ZnO synthétisé par pulvérisation cathodique [KUSHIYA 2009]. Cette observation peut être due à l'épaisseur de la couche tampon Zn(O,S) (~ 5 nm), trop fine pour protéger la surface de l'absorbeur des dégâts infligés par la pulvérisation cathodique du i-ZnO. Mais il semble qu'en règle générale, l'obtention de rendements de conversion comparables à ceux obtenus avec du CdS passe par la suppression de la couche de i-ZnO, ou son remplacement par une couche fenêtre mieux adaptée à la structure de bande du dispositif (comme le (Zn,Mg)O) [HARISKOS 2009].

❖ Particularités concernant les dispositifs à couches tampon Zn(O,S)

Dès le début du développement des couches tampon alternatives à base de Zn, des phénomènes de **métastabilités** ont été observés sur les dispositifs synthétisés. Généralement, ces métastabilités affectent principalement le FF des cellules, ce dernier s'améliorant au fur et à mesure de l'exposition à la lumière solaire, jusqu'à atteindre une valeur maximale. Les rendements record énumérés dans la littérature sont généralement obtenus après recuit et plusieurs dizaines de minutes d'exposition à AM1.5, les métastabilités pouvant être réduites par recuit [KUSHIYA 2009]. Les modules de Showa Shell utilisant des couches tampon (CBD)/Zn(O,S) montrent cependant une excellente stabilité en conditions extérieures et un rendement augmentant légèrement avec le temps dû à l'effet d'exposition prolongée.

L'utilisation de quelques nanomètres de $\text{Zn}_{1-b}\text{Mg}_b\text{O}$ comme couche fenêtre permet également de réduire l'utilisation de traitements post-dépôt afin d'améliorer la stabilité des cellules. Les dispositifs de type verre/Mo/CIGSe/(CBD)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ In_2O_3 :Sn ont été étudiés pour la première fois par Minemoto *et al* [MINEMOTO 2000-2]. Ces dispositifs montrent des temps plus courts de stabilisation. Il a également été montré que cette couche permettait d'améliorer l'ensemble des paramètres électriques standards des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S) et que cette amélioration dépendait du taux de Mg utilisé dont l'optimum se trouve à $b \sim 0,25$ (voir figure 1.14) [HARISKOS 2009]. L'ensemble de ces observations pourrait être dû à l'optimisation du CBO présent à l'interface couche tampon/couche fenêtre. De récents résultats obtenus par Naghavi *et al* démontrent également

l'importance de la densité de défauts présents à cette interface sur la stabilité et le rendement des cellules à couche tampon (CBD) Zn(O,S) , bien que l'origine de ces défauts ne soient pas encore déterminées [NAGHAVI 2011].

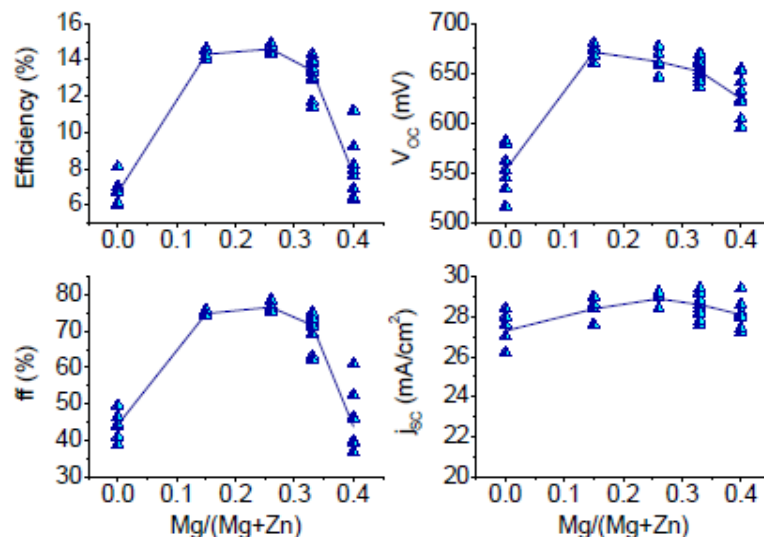


Figure 1.14. Evolution des paramètres électriques standard de dispositif de type $\text{Mo/CIGSe}/(\text{CBD})\text{Zn(O,S)}/(\text{Zn,Mg})\text{O}/\text{ZnO:Al}$ en fonction du taux de magnésium [HARISKOS 2009].

En général, même après stabilisation des systèmes et malgré l'optimisation de la couche fenêtre, les dispositifs à couche tampon Zn(O,S) possèdent des V_{oc} et FF moins bons que ceux des références CdS , l'origine de cette baisse étant jusqu'à aujourd'hui encore indéterminée. Les mesures de rendement quantique (voir annexe V) montrent en revanche une nette amélioration de la collecte aux faibles longueurs d'ondes (300-500 nm, ce qui correspond à la zone d'absorption du CdS) pour les dispositifs à couche tampon alternative puisque la largeur de bande interdite du Zn(O,S) est supérieure à celle du CdS , ce qui contribue à l'amélioration du J_{sc} .

I.D. Conclusion

L'ensemble de ce chapitre introductif a eu pour objectif de présenter l'objet d'étude de cette thèse : les cellules solaires à absorbeur CIGSe et couche tampon alternative Zn(O,S) . La mise en exergue des particularités de ces dispositifs (structure de bande à discontinuités, comportement métastable, multiples interdiffusion aux interfaces, etc.) rappelle qu'il s'agit d'un objet d'étude unique et complexe, qui nécessite un contrôle précis des propriétés des différents composants de la structure pour comprendre son fonctionnement. Un des objectifs

de cette thèse sera notamment de déterminer s'il existe un facteur prédominant parmi l'ensemble des paramètres contrôlant la qualité des cellules (qualité des matériaux ? des interfaces ? techniques de dépôt employées?) ou si le manque reproductibilité et le caractère métastable des cellules solaires à couche tampon Zn(O,S) résultent d'une combinaison de plusieurs de ces facteurs.

Le prochain chapitre marquera le début de la partie expérimentale réalisée dans le cadre de cette thèse avec la synthèse et la caractérisation de couches minces de Zn(O,S) par voie chimique puis par voie physique. Cette partie aura notamment pour objectif de répondre à la première problématique abordée dans l'introduction générale concernant la possibilité d'une voie de synthèse rapide pour les couches minces de Zn(O,S) , ainsi qu'étudier l'impact du changement de technique de dépôt (CBD/PVD) sur les propriétés des couches minces synthétisées.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S)

Ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de couches minces d'oxysulfure de zinc (Zn(O,S)). Un des principaux axes de recherche du laboratoire est le remplacement de la couche tampon CdS synthétisée par CBD (Chemical Bath Deposition) par un matériau exempt de Cd déposé par voie physique. A ce titre, trois thèses sur les couches tampon alternatives à base de sulfure d'indium et de ses dérivés déposées par co-évaporation ont déjà été soutenues au laboratoire [BARREAU 2001, GALL 2006, COUZINIE-DEVY 2009]. Les couches tampon Zn(O,S) déposées par voie chimique restent cependant le meilleur candidat au remplacement du CdS en terme de rendement des dispositifs. Bénéficiant du savoir-faire du laboratoire dans la synthèse et l'étude de dispositifs à couche tampon déposée par voie physique (Physical Vapor Deposition, PVD), un des objectifs principaux de cette thèse est d'étudier le potentiel des couches minces Zn(O,S) déposées par co-pulvérisation cathodique, en développant au laboratoire l'étude de ce matériau.

Afin de pouvoir séparer distinctement l'impact du remplacement de la technique de dépôt (CBD remplacé par PVD) et celui du matériau utilisé (CdS remplacé par Zn(O,S)), des couches minces Zn(O,S) ont tout d'abord été synthétisées par bain chimique. Bien que ce type de couche ait déjà été largement étudié dans la littérature et ait d'ores et déjà démontré leur potentiel d'application en tant que couche tampon alternative, leurs caractéristiques microstructurales ainsi que leurs mécanismes de synthèse n'en demeurent pas moins encore mal compris. De plus, comme il a été expliqué dans le chapitre bibliographique (I.C.2), certains points cruciaux restent à améliorer, particulièrement celui de la réduction du temps de dépôt nécessaire à la synthèse de couches tampon (CBD)Zn(O,S), supérieur à celui utilisé lors du dépôt du CdS.

Dans ce chapitre, une première partie sera dédiée aux couches minces Zn(O,S) synthétisées par CBD. Après une présentation des différents mécanismes de synthèse possibles engagés dans la croissance de ces couches, le protocole expérimental standard CBD mis en place au laboratoire sera décrit. Un procédé alternatif permettant d'augmenter la vitesse de dépôt des couches par ajout d'un additif sera également présenté. Une étude comparative des propriétés structurales de ces couches minces permettra de comprendre l'influence des mécanismes de croissance sur la microstructure des couches (CBD)Zn(O,S). Puis la comparaison des propriétés optiques et de la composition des couches synthétisées avec et sans additif nous permettra d'interpréter l'impact de l'additif sur les mécanismes de croissance de la couche.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'étude des couches minces $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ déposées par PVD. L'influence de la teneur en soufre z des couches sur leurs caractéristiques microstructurale et optique sera analysée. L'évolution de la structure de bande en fonction de la composition sera établie d'après les résultats obtenus. Puis la morphologie et la structure des couches (PVD)Zn(O,S) de composition proche à celles déposées par CBD seront comparées afin de comprendre l'influence de la technique de synthèse sur les propriétés de ces couches minces. Une discussion portant sur les différences et le potentiel d'application en tant que couche tampon de ces couches minces viendra clore ce chapitre.

II.A. Couches minces de Zn(O,S) synthétisées par voie chimique

II.A.1 Principe du dépôt par bain chimique – cas du dépôt de Zn(O,S)

La technique de **bain chimique** est un procédé de dépôt de couches par adsorption sur un substrat solide immergé dans le milieu réactionnel. Analogue aqueux au dépôt chimique en phase vapeur (CVD), elle met en jeu les mêmes phénomènes de transfert de masse des réactifs, d'adsorption, de diffusion, de réaction, de désorption, de nucléation et de croissance. Ce procédé de dépôt est actuellement principalement utilisé pour la synthèse de couches minces chalcogénures (Me_2X_m , avec $\text{X} = \text{O}, \text{OH}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), à partir de solutions contenant des ions métalliques et une source d'ions oxyde, hydroxyde, sulfure, séléniure et/ou tellure. En principe, la technique CBD peut être utilisée pour n'importe quel composé remplissant les critères suivants :

- pouvoir être obtenu par simple précipitation;
- être relativement insoluble dans l'eau ;
- être thermodynamiquement stable en solution ;
- si la réaction se fait à partir d'un anion libre (type ion sulfure), cet anion doit être généré au fur et à mesure, de façon à éviter une précipitation soudaine et homogène du composé ; si elle met en jeu un complexe, la décomposition du complexe métallique doit pour les mêmes raisons être lente.

Si le dépôt par bain chimique est si largement utilisé à l'échelle du laboratoire aujourd'hui pour la synthèse de divers matériaux en couches minces, c'est entre autre pour sa simplicité en termes de matériel nécessaire. Malgré cette commodité expérimentale, les mécanismes de croissance de la couche sont bien souvent complexes et encore mal compris.

La formation de la couche peut se faire théoriquement à partir de deux mécanismes distincts. Le premier est un mécanisme de croissance basé sur la réaction entre les espèces atomiques présentes dans le bain et en surface du substrat. Il correspond à un processus de croissance atome par atome, ou plutôt **croissance « ion par ion »** [KAUR 1980]. Le second mécanisme découle de l'agglomération des particules formées en solution et est appelé **croissance par agrégat** (ou embryons). En pratique ces deux mécanismes peuvent interagir et former une couche où les agrégats sont inclus dans une masse homogène [FROMENT 1995]. En d'autres mots, la croissance peut se faire à partir de nuclei formés par nucléation hétérogène sur le substrat et/ou par nucléation homogène dans le bain contrôlé par des paramètres à la fois thermodynamique et cinétique. La figure 2.1 résume les différents mécanismes de nucléation pouvant intervenir dans la formation de la couche mince.

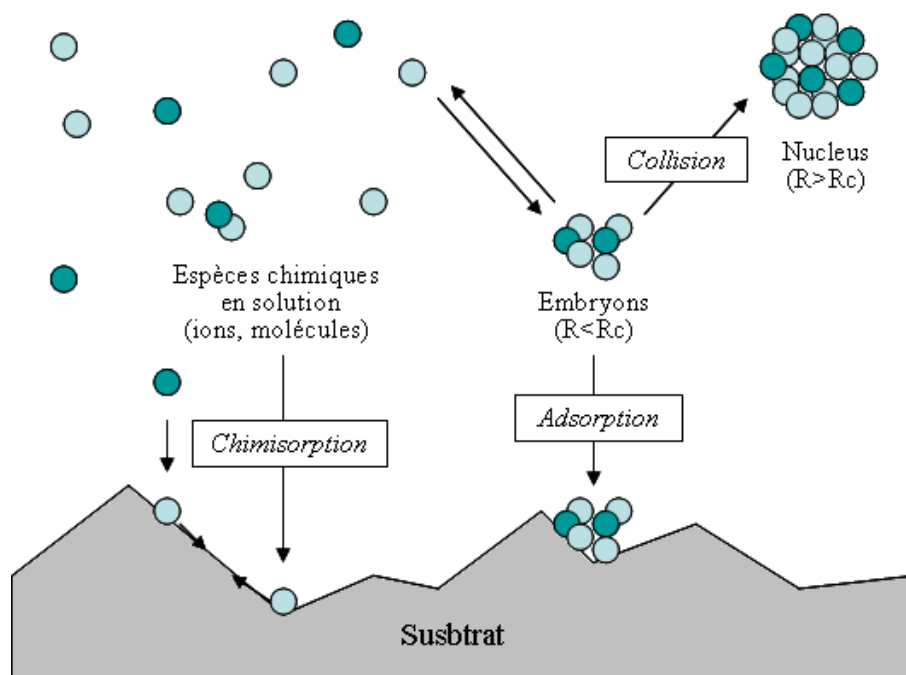


Figure 2.1. Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène.

La **nucléation homogène** résulte de fluctuations locales du milieu réactionnel (concentrations, températures, etc.). La collision d'ions ou de molécules constitue la première étape de croissance et forme ce que l'on peut appeler des « embryons » instables, dont la taille augmente ensuite par collision avec d'autres ions et molécules (ou d'autres embryons). A cause de leur énergie de surface relativement grande, ces embryons sont thermodynamiquement instables et peuvent se dissoudre à nouveau dans le milieu réactionnel. Ils peuvent cependant être favorisés cinétiquement, notamment à basse température, de façon

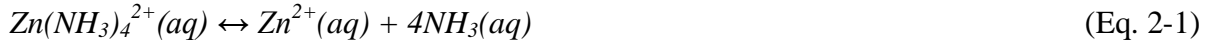
à augmenter suffisamment leur temps de vie pour leur permettre d'atteindre une taille thermodynamiquement stable et former ainsi des nuclei (embryons stables, voir figure 2.1). Le rayon critique R_c correspond à la taille pour laquelle l'embryon a 50 % de chance de se dissoudre (ou 50 % de chance de croître en un nucleus stable). Il est limité par l'énergie de surface nécessaire pour former un embryon, $E_s = 4\pi R^2 \sigma$ (avec σ l'énergie de surface par unité d'aire, définie comme l'énergie en excès à la surface d'un matériau comparée au volume) et l'énergie libérée lors de la formation d'une particule sphérique $E_l = 4\pi R^3 \rho L / 3$ (avec ρ la densité du solide et L la chaleur de la solution (en KJ/mol)). Soit $R_c = 3\sigma / (\rho L)$, ce qui correspond pour le ZnS à un diamètre d'environ 2 nm (~ 100 atomes) [HODES 2003].

Lors de la **nucléation hétérogène**, des embryons instables ($R < R_c$) et/ou des ions en solution peuvent être adsorbés sur le substrat (voir figure 2.1). L'énergie nécessaire à la formation de l'interface entre l'embryon et le substrat étant généralement inférieure à celle demandée lors de la nucléation homogène, le processus hétérogène est donc énergétiquement favorisé (grâce à l'action catalytique du substrat). Ce nucleus peut ensuite croître aussi bien par diffusion superficielle que par ajout de matière à partir de la solution. Lors de la croissance à partir d'ions, des espèces ioniques peuvent être chimisorbées (mise en jeu d'énergies de liaison importantes) suivant la réactivité de surface du substrat, créant à leur tour des nuclei.

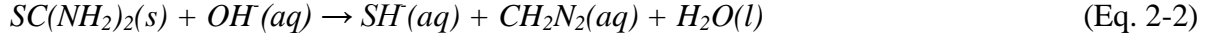
Les mécanismes réactionnels conduisant à la croissance de la couche et donc contrôlant la cinétique de dépôt ainsi que la composition du matériau synthétisé sont variés et peuvent se combiner suivant l'évolution du milieu réactionnel; ils peuvent toutefois être répartis en quatre catégories, suivant que la synthèse du composé se fait par réaction ionique ou par décomposition de complexes métalliques et qu'elle fait intervenir des molécules isolées du composé ou passe par l'intermédiaire d'une phase solide (généralement des hydroxydes métalliques). Ces quatre catégories sont présentées et schématisées ci-dessous.

❖ Mécanisme « ionique » simple

Il s'agit chimiquement parlant du mécanisme le plus simple, puisqu'il consiste en une réaction ionique séquentielle. Dans le cas du zinc, complexé en présence d'ammoniaque sous forme d'ion tétraamine de zinc (II), il y a tout d'abord dissociation du complexe :



et parallèlement, libération des ions sulfure :



La réaction ionique entre S^{2-} et Zn^{2+} forme alors la molécule ZnS.



Si le produit ionique $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ est plus grand que le produit de solubilité K_{sp} du ZnS, en négligeant les problèmes de cinétiques de nucléation, il y a formation de ZnS en phase solide. La réaction ayant normalement lieu en milieu basique, le complexe initial entre le zinc et l'ammoniaque est nécessaire pour le maintien du métal en solution sous forme ionique et pour éviter la précipitation des hydroxydes. Ce mécanisme de croissance est illustré par la figure 2.2.

Pour que la croissance se fasse ion par ion, la solution doit être sursaturée (contenant plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement), ce qui devrait normalement faciliter la nucléation homogène. Cependant la présence de surfaces (substrat, parois du réacteur) facilite, elle, la nucléation hétérogène. Pour ces raisons, ce type de processus tend à favoriser la croissance du dépôt plutôt que celle des colloïdes et la surface peut alors être considérée comme catalyseur pour la nucléation.

Bien que les forces d'attraction les plus importantes mises en jeu lors de l'adhésion et du dépôt soient celle de Van der Waals, ce type de croissance peut faire intervenir au tout début de la synthèse des interactions spécifiques entre le dépôt et le substrat (voir annexe II). C'est notamment le cas lors d'un dépôt de ZnS sur un substrat de CIGSe, où l'interface peut être le siège de réactions chimiques et/ou d'interdiffusion (Cu <> Zn) suivant la composition et l'orientation préférentielle de la surface. Il peut également y avoir des interactions chimiques et électrostatiques entre les surfaces des cristallites elles-mêmes (par exemple, entre les faces négative (Zn) et positive (S) de deux cristaux de ZnS), bien que cela reste moins probable dû à l'environnement chimique de cristallites en solution. Une fois la nucléation hétérogène

commencée, la croissance de la couche sur le substrat s'effectue plus facilement grâce à la compatibilité chimique du système.

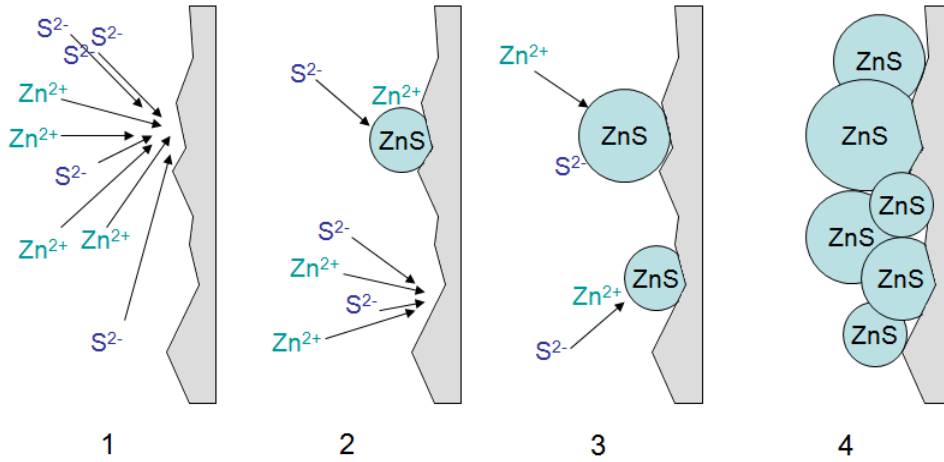


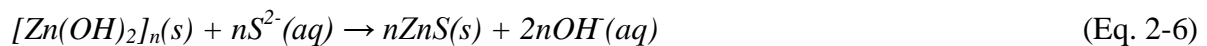
Figure 2.2. Schéma des étapes probables du mécanisme ionique simple dans le cas du ZnS. 1 : Diffusion des ions Zn^{2+} et S^{2-} vers le substrat -2 : Formation des noyaux de ZnS catalysée par le substrat -3 : Croissance des noyaux par adsorption des ions Zn^{2+} et S^{2-} de la solution et formation de nouveaux noyaux hétérogènes -4 : Croissance des cristaux de ZnS jusqu'à l'adhésion avec d'autres cristaux (adaptation [HODES 2003]).

❖ Mécanisme « agrégat » simple

Comme expliquée précédemment, la complexation du zinc en solution est nécessaire afin d'éviter la précipitation du $Zn(OH)_2$, favorisée cinétiquement à cause de la formation progressive d'ions sulfure. Cependant, les hydroxydes métalliques peuvent également jouer le rôle d'intermédiaires dans le processus CBD. Si la concentration en complexe n'est pas suffisamment élevée, une petite quantité de $Zn(OH)_2$ peut être formée, non pas en tant que précipité visible, mais plutôt sous forme de petits colloïdes. Le ZnS, thermodynamiquement favorisé par rapport au $Zn(OH)_2$, peut ensuite être formé par réaction entre les ions S^{2-} , générés lentement à partir de la thiourée (équations 2-2,3) et l'hydroxyde métallique. La première étape consiste donc dans la formation des agrégats de $Zn(OH)_2$:



Puis la réaction avec les ions sulfure entraîne la formation du ZnS :



puisque le produit de solubilité du ZnS est inférieur à celui du Zn(OH)_2 . Les étapes du mécanisme de croissance par agrégat (ou hydroxyde) sont illustrées par la figure 2-3.

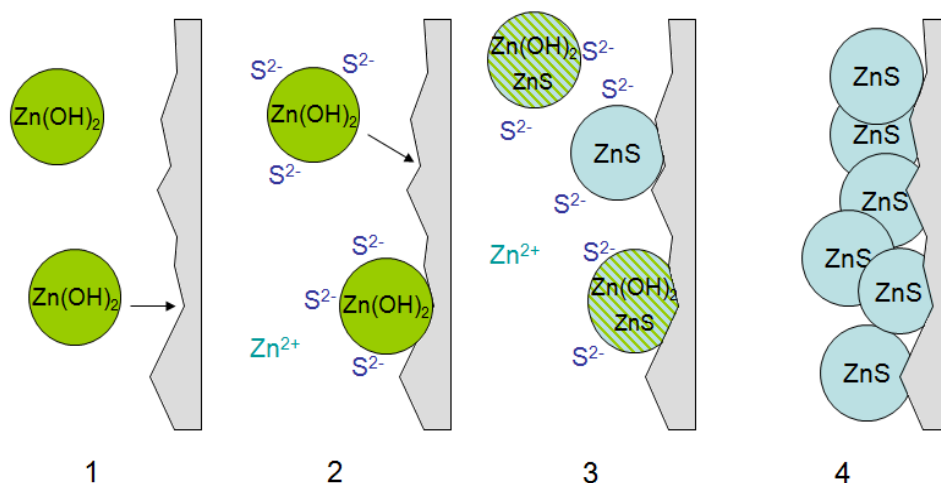


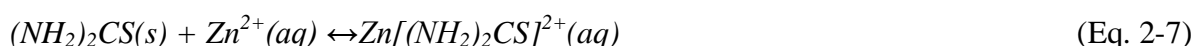
Figure 2.3. Schéma des étapes probables du mécanisme agrégat simple dans le cas du ZnS. 1 : Diffusion des agrégats d'hydroxyde vers le substrat -2 : Adhésion au substrat et réaction avec les ions S^{2-} -3 : Echange des hydroxydes par des sulfures -4 : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince (adaptation [HODES 2003]).

Dans ce mécanisme, la nucléation du ZnS est plus simple que dans le mécanisme « ionique », puisque une phase solide est déjà présente et qu'il s'agit d'une réaction de substitution sur une phase solide. Les embryons d'hydroxyde formés par nucléation homogène se déposent et adhèrent au substrat, puis sont convertis en chalcogénure progressivement, sur le substrat comme dans la solution. Il se forme donc également une grande quantité de précipités dans la solution. Une couche est synthétisée lorsque des particules de grande énergie de surface atteignent le substrat (ou toute autre surface) avant qu'elles ne précipitent.

Une des différences principales entre les deux mécanismes cités est donc la taille des particules constituant la couche : dans le mécanisme ion par ion, les cristallites croissent à partir de nuclei présents sur le substrat et peuvent varier en taille et en répartition suivant la durée du dépôt (dans le cas d'un substrat homogène), alors que pour le mécanisme par hydroxyde, la taille des cristaux est censée être environ la même quelle que soit la durée du dépôt.

❖ **Mécanisme ionique par décomposition de complexes**

Les précurseurs chalcogénés peuvent non seulement délivrer des ions chalcogènes en solution, mais également former des complexes avec les ions métalliques. Dans le cas du système chimique étudié, le zinc peut réagir avec la thiourée pour former l'ion complexe suivant :



Cet ion peut en principe être hydrolysé en rompant la liaison S-C et former du ZnS (voir figure 2-4):



Ce mécanisme peut avoir lieu avec des ions Zn^{2+} libres ou bien adsorbés sur le substrat ou sur le ZnS préalablement déposé par l'un des deux mécanismes précédents. Si le ZnS formé reste lié au substrat, il en résulte une croissance de la couche ion par ion, par décomposition des complexes. La couche mince ainsi déposée peut toutefois contenir des traces du ligand suivant la cinétique de la réaction décrite en (2-8) : un rinçage de la couche avec une solution alcaline peut permettre de réduire les pollutions dues aux ligands.

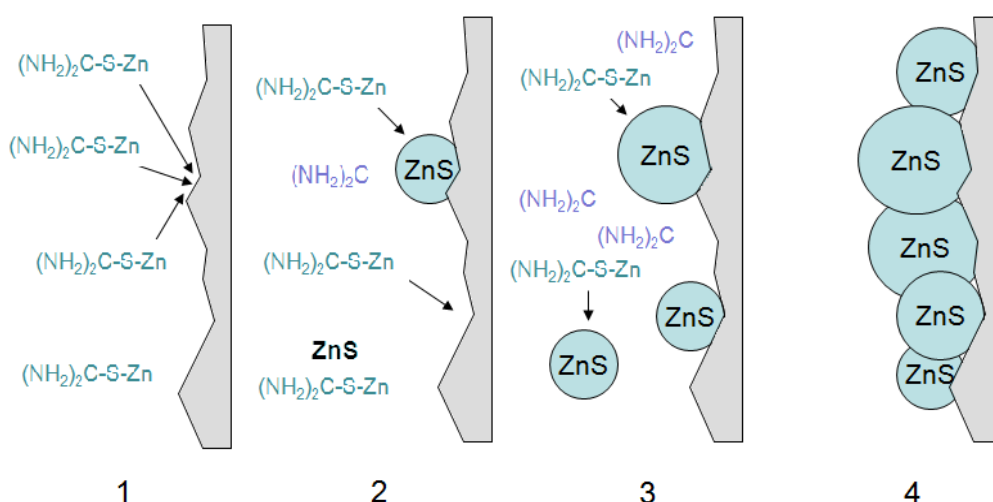
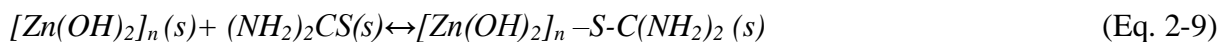


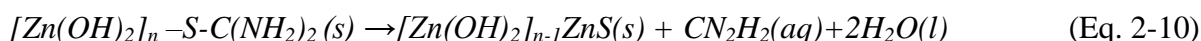
Figure 2.4. Schéma des étapes probables du mécanisme ionique par décomposition de complexes dans le cas du ZnS. 1 : Diffusion des complexes vers le substrat - 2 : Adhésion au substrat, réaction homogène également possible - 3 : Croissance des cristaux de ZnS par adsorption et décomposition des complexes - 4 : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince (adaptation [HODES 2003]).

❖ **Mécanisme « agrégat » par décomposition de complexes**

Ce mécanisme se base sur un intermédiaire en phase solide, mais au lieu de réagir directement avec l'anion libre, il forme un intermédiaire solide avec le précurseur de l'anion :



avec $[Zn(OH)_2]_n$ un agrégat de $Zn(OH)_2$. Ce composé, instable, se décompose ensuite en ZnS, par rupture des liaisons S-C de la thiourée :



En général, tant que la phase solide $Zn(OH)_2$ n'est pas présente, le ZnS croît par un mécanisme ionique ; le mécanisme de croissance par agrégat (simple ou par décomposition de complexe), nécessite quant à lui la présence de $Zn(OH)_2$. On peut donc en conclure que la présence ou l'absence de particules d'hydroxyde en solution gouverne la transition entre une croissance ionique ou par agrégat [FROMENT 1995]. En réalité, comme nous le verrons au long de ce chapitre, l'ensemble de ces mécanismes peut intervenir tour à tour dans la croissance des couches minces de (CBD)Zn(O,S), le milieu réactionnel évoluant au cours du dépôt.

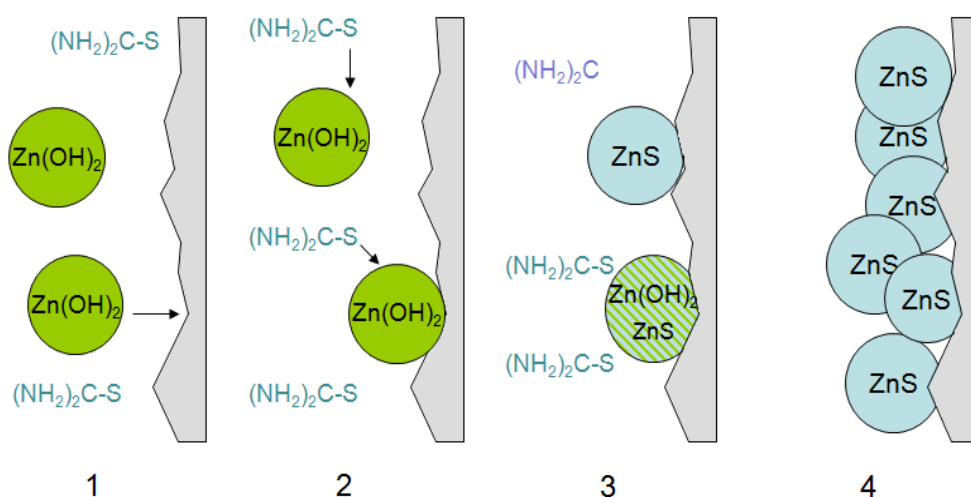


Figure 2.5. Schéma des étapes probables du mécanisme agrégat par décomposition de complexes dans le cas du ZnS. 1 : Diffusion des agrégats d'hydroxyde vers le substrat - 2 : Adhésion au substrat et réaction avec la thiourée (d'abord en surface) - 3 : Rupture des liaisons S-C et formation du ZnS - 4 : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince.

II.A.2. Synthèse de couches minces de Zn(O,S) par bain chimique

❖ Protocole standard

Les couches minces de Zn(O,S) déposées par CBD étudiées dans cette partie ont été synthétisées à partir d'une adaptation du protocole établi par Ennaoui *et al* [ENNAOUI 2006]. Elles résultent de la décomposition de la thiourée dans un milieu alcalin contenant un sel de zinc et un agent complexant qui permet de réguler la concentration des ions Zn^{2+} dans le milieu réactionnel. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en figure 2.6.

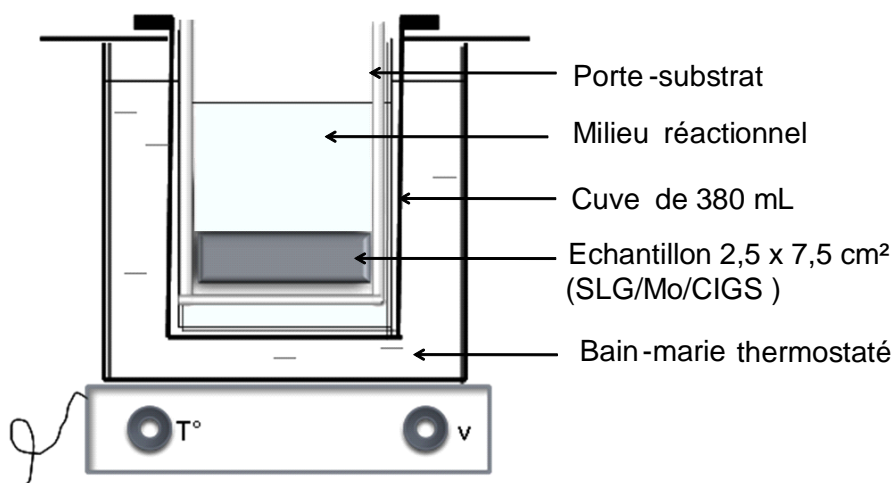


Figure 2.6. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique.

La première étape du dépôt par bain chimique réside dans la préparation du milieu réactionnel. Dans un premier temps, le sel de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; [0,15 mol/L]) est dissous dans un volume d'eau distillée, puis chauffé à 75 °C. Le sel de zinc constitue la source d'ions Zn^{2+} d'après la réaction suivante :



Lorsque la température atteint 75 °C, la thiourée (TU) ($SC(NH_2)_2$; [0,6 mol/L]) est ajoutée sous agitation. Ce mélange mène à la formation de complexes entre le zinc et la thiourée (comme le $Zn(TU)_3SO_4$ [RAMAJOTHI 2004]). L'ammoniaque (NH_3 ; [~ 4 mol/L]) est ensuite ajouté à la solution, permettant aux ions Zn^{2+} libres (i.e. non complexés avec la TU) de former des complexes stables zinc-ammoniaque [DONA 1994]:



L'addition d'ammoniaque provoque dans un premier temps la précipitation d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$,



qui est rapidement dissous lorsque la concentration en ammoniaque dans le milieu est suffisante pour permettre de déplacer vers la droite l'équilibre réactionnel en (2-13) afin de remplacer les ions Zn^{2+} complexés avec l'ammoniaque (2-12) [DONA 1994]. La décomposition de la TU en ions S^{2-} ayant lieu à pH basique (voir équations 2-2 et 2-3), un agent complexant est nécessaire afin d'éviter la précipitation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$. L'ammoniaque permet donc non seulement de travailler en milieu alcalin, mais également de jouer le rôle d'agent complexant (sous sa forme la plus stable $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [HUBERT 2007]).

A température ambiante et pH ~ 11 ($[\text{OH}^{-}] \sim 10^{-3}$ mol/L), pour un produit de solubilité donné pour $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} \sim 10^{-17}$), la concentration en Zn^{2+} suffisante pour initialiser la précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde est d'environ 10^{-11} mol/L. Pour une concentration initiale en zinc égale à 0,15 mol/L (ce qui supposerait que le zinc ne complexe pas avec la TU), une concentration en ammoniaque (non complexée) de 2,1 mol/L donne une concentration en ions Zn^{2+} libres de 10^{-11} mol/L. Si l'on ajoute à cela la quantité d'ammoniaque maximale liée sous forme de ligands au zinc ($4 \times 0,15$ mol/L), la concentration minimale en ammoniaque pour éviter la précipitation sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est de 2,7 mol/L. La concentration choisie ($[\text{NH}_3] \sim 4$ M) permet d'assurer une quantité suffisante d'ammoniaque en début de dépôt pour favoriser les mécanismes de croissances ioniques.

Une fois l'ammoniaque ajoutée, les échantillons sont immergés dans la solution dont la température est régulée par un bain-marie thermostaté. La formation de particules de ZnS commence lorsque débute la décomposition de la thiourée. Durant la première étape du processus de dépôt par CBD, la concentration en ammoniaque est suffisante pour éviter la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, les mécanismes de croissance ion par ion sont favorisés. La température du bain étant de 75 °C et le dépôt ayant lieu en milieu ouvert, l'ammoniaque s'évapore progressivement, entraînant une diminution du pH de la solution et un changement des conditions de dépôt. Cette deuxième étape est caractérisée par l'apparition d'un précipité

blanc troublant progressivement la solution. Une concentration d'ammoniaque réduite favorise la formation du Zn(OH)_2 en phase solide et donc la probabilité de croissance de la couche par agrégat puisque, contrairement au cas du CdS, les constantes d'équilibre de formation du Zn(OH)_2 et du ZnS sont proches. Le tableau 2.1 présente une évaluation de ces constantes d'équilibre à 75 °C déterminées en première approximation d'après les bilans thermodynamiques de ces réactions (selon la loi de Hess et l'approximation d'Ellingham). De plus, si un cation est complexé avec l'ammoniaque et que la concentration d'ammoniaque dans la solution diminue par évaporation, la concentration en Zn^{2+} libre augmente progressivement afin de respecter l'équilibre de la réaction (2-12), augmentant par là-même la formation de particules. Le dépôt ayant lieu à une température supérieure à 50 °C, le Zn(OH)_2 ne formant pas du ZnS est converti en ZnO [CHAPARRO 2002]. La composition attendue pour la couche est donc celle du Zn(O,S).

Réactions (à 75 °C)	$\Delta_r H$ (J/mol)	ΔS (J/mol.°C)	$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta S$ (J/mol)	$k = e^{(-\Delta_r G^\circ / RT)}$
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd(OH)}_2$	$-2,11.10^4$	190	$-8.81.10^4$	$10^{13,0}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn(OH)}_2$	$-2,75.10^4$	222	$-1,06.10^5$	$10^{15,7}$
$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CdS}$	$-1,10.10^5$	122	$-1.53.10^5$	$10^{22,7}$
$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}$	$-9,23.10^4$	142	$-1,42.10^5$	$10^{21,1}$

Tableau 2.1. Evaluation des constantes de formation du Cd(OH)_2 , Zn(OH)_2 , CdS et ZnS d'après leur bilan thermodynamique respectif.

Lors de cette deuxième étape, alors que la couche continue de croître, la quantité de précipité formé en solution devient de plus en plus importante, la taille des agrégats augmentant et pouvant évoluer jusqu'à former des colloïdes. L'incorporation de colloïdes constitue une limite au dépôt de la couche, ces colloïdes détériorant la qualité de la couche mince. Afin d'éviter leur dépôt, les couches sont rincées dès leur extraction du bain : un premier rinçage à l'ammoniaque (1 M) permet d'éviter la précipitation des hydroxydes en surface, puis un rinçage à l'eau distillée et un séchage sous flux d'azote assure l'élimination de la majeure partie des particules non agglomérées à la couche. L'obtention de couches minces Zn(O,S) épaisses (> 50 nm) doit également pour cette raison se faire à partir de dépôts successifs par CBD, utilisant des temps de dépôt optimaux déterminés de façon empirique. Cependant, la vitesse de croissance de la couche dépendant des propriétés de surface du substrat utilisé, les temps de dépôt et le nombre de bains utilisés pour obtenir des couches

minces d'épaisseurs équivalentes seront adaptés au cas par cas. Dans le cas de dépôt sur CIGSe, et en admettant que la composition de la couche de Zn(O,S) dépende uniquement des conditions de dépôt liées au bain chimique, l'épaisseur de la couche déposée peut être estimée en première approximation d'après une échelle colorimétrique, la couleur du dépôt correspondant aux interférences optiques entre le CIGSe et le Zn(O,S).

❖ Protocole alternatif

Une des stratégies les plus raisonnables afin d'augmenter la vitesse de croissance des couches minces (CBD)Zn(O,S) réside dans l'utilisation d'additifs dans le bain permettant d'augmenter le rendement des mécanismes réactionnels limitants. Il a été rapporté que l'utilisation d'hydrazine [ENNAOUI 2001] ou de triethanolamine [ENNAOUI 2002] provoque une augmentation de la vitesse de dépôt des couches (d'environ 0,6 nm/min à 1,8 nm/min [O'BRIEN 2000]) et également une amélioration de leur homogénéité et de leurs propriétés optiques. Dans le cas de l'hydrazine, une explication possible réside dans l'instabilité du complexe zinc-hydrazine $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-NH}_2)^{2+}$ comparée à celle du complexe formé avec l'ammoniaque. La présence d'hydrazine accélérerait également l'hydrolyse de la thiourée en fournissant plus d'ions OH^- nécessaires à la formation des ions S^{2-} et donc à la synthèse du ZnS [KAUFMANN 2002]. Le tableau 2.2 décrit les conditions expérimentales utilisées dans les procédés utilisant un des additifs cités ci-dessus, ainsi que dans le protocole standard suivi par Nakada *et al* pour réaliser des couches tampon (CBD)Zn(O,S) de qualité photovoltaïque [NAKADA 2010]. Les conditions de dépôt relatives à la synthèse d'une couche mince (CBD)CdS de référence ainsi que les épaisseurs finales des couches synthétisées sont également mentionnées pour comparaison. L'apport d'un ligand supplémentaire semble bien augmenter la vitesse de dépôt de la couche de Zn(O,S), bien que cette dernière reste largement inférieure à celle des couches minces CdS, généralement déposées en moins de 10 min. De plus, si l'hydrazine permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes de vitesse de dépôt des couches minces, cet additif n'en reste pas moins dangereux en termes de manipulation et stockage et ne semble pas être une solution transposable à l'industrie.

Afin de proposer une solution viable d'un point de vue industriel, **un protocole alternatif utilisant comme additif du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ($[\text{H}_2\text{O}_2] \sim 0.6 \text{ M}$) a été développé au laboratoire** [BUFFIERE 2011]. Un faible volume d' H_2O_2 à 30 %vol. ajouté

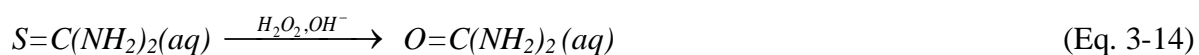
immédiatement après avoir versé l'ammoniaque dans la solution semble avoir un fort impact sur le milieu réactionnel, en réduisant considérablement le temps d'initiation de la réaction ainsi que la durée de première étape (*i.e.* la solution se trouble plus rapidement). Il semble donc que la cinétique de formation de particules dans le bain soit nettement améliorée, laissant présager également une augmentation de la vitesse de croissance de la couche.

Conditions expérimentales	Zn(O,S) standard	Zn(O,S) + Hydrazine	Zn(O,S) + TEA	CdS standard
[Sulf. de Zn]	0,04 M	0,04 M	0,055 M	-
[Sulf. de Cd]	-	-	-	0,012 M
[Ammoniaque]	1,5 M	1,3 M	1,3 M	1,1 M
[Hydrazine]	-	1,5 M	-	-
[TEA]	-	-	~ 3 mL	-
[TU]	0,15 M	0,1 M	0,1 M	0,2 M
Temps de dépôt	80 min	15 min	20 min	7 min
T° bain	72 °C	73 °C	73 °C	60 °C
Epaisseur	~ 60 nm	~ 15 nm	~ 15nm	~ 50 nm

Tableau 2.2. Conditions de synthèse utilisées lors de dépôts de couches minces Zn(O,S) par CBD [ENNAOUI 2002, NAKADA 2010]. Les conditions expérimentales pour la synthèse de couche mince de CdS par CBD ont également été indiquées à titre comparatif.

Bien que la chimie du peroxyde d'hydrogène en présence de métaux et à pH basique soit encore mal comprise [FELIERS 2001], on peut faire l'hypothèse des modèles suivants :

1/ La principale conséquence de l'ajout d'H₂O₂ consisterait en la **désulfurisation de la thiourée** par le peroxyde. En effet, parmi les différentes méthodes répertoriées dans la littérature pour convertir les composés à base de TU en urée correspondantes, l'utilisation de peroxyde (peroxyde de sodium ou peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin) permet d'obtenir les meilleurs rendements [KALM 1961] :



Dans le dépôt par bain chimique, la formation de ZnS débute lorsque la TU commence à se décomposer en ions S^{2-} ; si cette décomposition est accélérée par le peroxyde d'hydrogène grâce à son caractère oxydant, l'étape d'initiation devrait être raccourcie et la formation de ZnS dans le bain accélérée. La libération rapide mais par petite quantité du soufre (le peroxyde d'hydrogène étant introduit en faible concentration) favoriserait la nucléation homogène et la croissance par agrégat, mais également la croissance de la couche limitée par le manque d'ions sulfure en solution. La quantité de $Zn(OH)_2$ incorporée, favorisée cinétiquement dans le protocole standard, devrait en théorie diminuer ; la couche de Zn(O,S) ainsi obtenue devrait donc en principe être plus riche en soufre que celle synthétisée selon le protocole standard. Tant qu'il reste de la TU sous forme libre dans la solution, plus la quantité d' H_2O_2 ajoutée est importante, plus la libération des ions S^{2-} devrait être conséquente et donc plus la couche mince de Zn(O,S) devrait pouvoir être synthétisée rapidement.

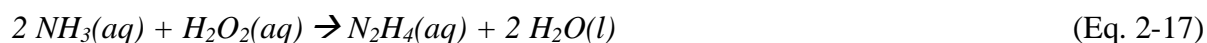
2/ D'un autre côté, on peut s'attendre à diverses réactions entre **l'ammoniaque et l' H_2O_2** . Dans un premier temps, on suppose que ces composés peuvent réagir pour former du diazote (ainsi que des nitrures d'oxydes, de l'eau, de l'oxygène et du dihydrogène en sous-produit) :



Le dégagement de diazote est en effet observé à partir d'une quantité élevée de peroxyde d'hydrogène ajouté dans le bain, qui doit être pour cette raison ajoutée avec précaution. La présence d'ions métalliques (dans notre cas l'ion Zn^{2+}) dans le mélange H_2O_2/NH_3 a également pour effet de catalyser cette réaction et la décomposition de l'eau oxygénée, normalement lente :



Pour cette raison, le réacteur contenant le milieu réactionnel doit être fait dans un matériau peu réactif (comme le verre). Une autre réaction peut avoir lieu entre l'ammoniaque et le peroxyde d'hydrogène, qui expliquerait l'augmentation de la vitesse de croissance de la couche :



Selon ce bilan réactionnel, il y aurait formation d'hydrazine dans le bain, qui comme nous l'avons vu précédemment conduit à l'accélération de la vitesse de dépôt des couches. Dans ce cas, l'hydrazine favorisant également la désulfuration de la thiourée, les conséquences sur la composition finale de la couche devraient être les mêmes que celles du modèle d'action directe de l' H_2O_2 sur la thiourée.

Une série d'expériences a été menée en collaboration avec Dr. Negar Naghavi à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP, France) afin de vérifier l'impact d' H_2O_2 sur la cinétique de croissance des couches minces de Zn(O,S) par bain chimique. Pour cela, un dispositif utilisant une micro-balance à quartz reliée à un système d'acquisition a été inséré dans un bain identique à celui utilisé dans le procédé alternatif ($[\text{TU}] = 0,6 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 4 \text{ M}$; $C_v(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \%$, $50^\circ\text{C} < T_{\text{bain}} < 80^\circ\text{C}$). De la courbe représentant la masse de matériau déposée en fonction du temps peut être extraite la cinétique de dépôt, qui tracée en fonction de l'inverse de la température du bain utilisée, permet de déterminer selon la loi d'Arrhenius $v = A \exp(-E_a/RT)$ une énergie d'activation E_a . Cette énergie d'activation permet ensuite d'estimer les mécanismes de croissance prédominants de la couche dans le bain :

- pour le mécanisme de croissance ionique, contrôlé par les réactions de surface, on s'attend à observer une énergie d'activation relativement élevée, de l'ordre de 40-80 kJ/mol ;
- le mécanisme de croissance par agrégat, gouverné par les phénomènes de diffusion, possède en revanche une énergie d'activation relativement faible, inférieure à 20 kJ/mol.

La figure 2.7.a représente les courbes de masse de Zn(O,S) déposée selon le protocole avec H_2O_2 en fonction du temps, pour différentes températures de bain. Entre 60 et 80 °C, nous observons une faible influence de la température sur la vitesse de dépôt (phase de croissance), contrairement au cas du Zn(O,S) synthétisé par bain chimique standard dont la vitesse de dépôt augmente fortement avec la température [HUBERT 2008]. En revanche, il semble que la phase de saturation apparaisse plus rapidement. Le calcul de l'énergie d'activation fait à partir de la figure 2.7.b indique que **dans le cas du procédé alternatif la synthèse de la couche se ferait à partir du mécanisme par agrégat**. Cette observation pourrait confirmer l'hypothèse faite précédemment sur l'action du peroxyde d'hydrogène permettant d'augmenter la libération du soufre en solution et donc la formation d'agrégats.

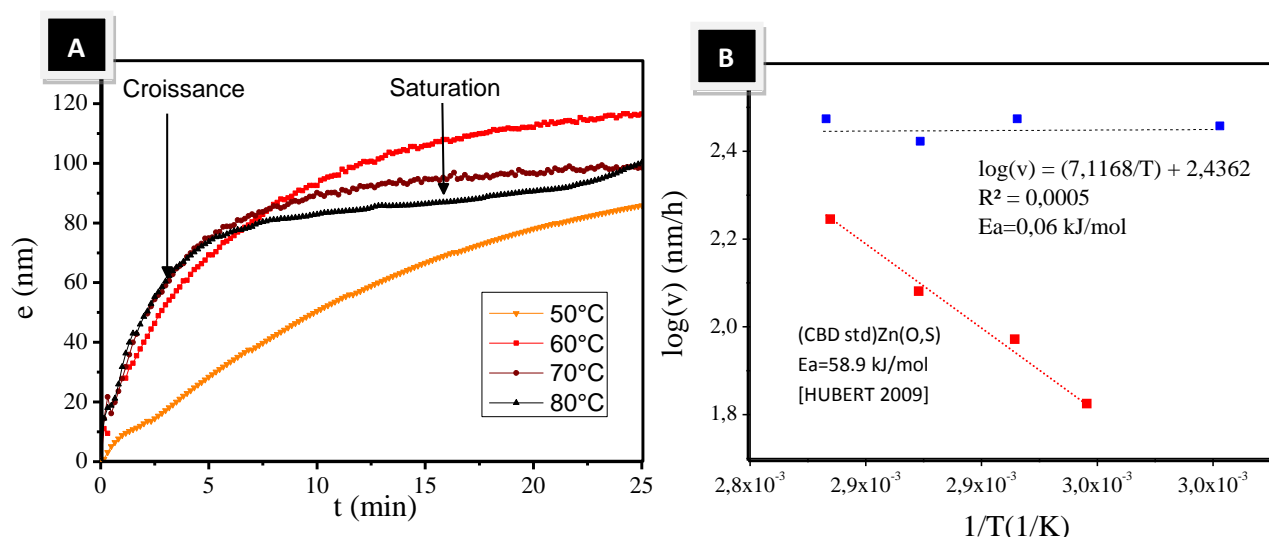


Figure 2.7.a/ Evolution de l'épaisseur de la couche de Zn(O,S) déposée sur le quartz de la microbalance en fonction du temps de dépôt, pour différentes températures de bain utilisant le protocole alternatif; **b/** Courbe d'Arrhenius permettant de déterminer les énergies d'activation relatives aux mécanismes de croissance de la couche (cas des protocoles standard [HUBERT 2009] et alternatif).

L'utilisation de l'additif modifierait donc les mécanismes de croissance de la couche; on s'attend alors à observer une modification des caractéristiques microstructurale et optique du matériau. L'étude comparative des propriétés des couches minces Zn(O,S) synthétisées avec et sans additif devrait permettre non seulement de valider ces modèles, mais également de vérifier que le protocole alternatif permet de synthétiser des couches tampon répondant au cahier des charges décrit dans le chapitre I, sans détériorer la surface de l'absorbeur.

II.A.3. Caractérisation des couches minces Zn(O,S) déposées par CBD

Dans cette partie dédiée à la caractérisation des couches minces (CBD)Zn(O,S), la croissance des couches et l'influence de l'ajout d' H_2O_2 sur la morphologie et la microstructure des couches sont étudiées au moyen de la microscopie électronique. Les propriétés optiques sont ensuite étudiées par mesures d'absorption dans l'UV/Visible afin de valider la qualité des couches minces de (CBD)Zn(O,S) synthétisées pour leur application en tant que couche tampon. Enfin, une étude comparative par spectroscopie des photoélectrons (XPS) est menée afin d'évaluer la composition chimique et la valeur de la BV des couches déposées selon les deux procédés. Les notations (CBD std.) et (CBD alt.) seront utilisées par la suite pour faire référence aux procédés de dépôt sans et avec H_2O_2 respectivement.

❖ Morphologie et structure des couches (CBD std.)Zn(O,S)

Un exemple d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince Zn(O,S) déposée par le protocole standard sur un substrat CIGSe standard est présenté en figures 2.8.b et d (surface et tranche respectivement) et permet d'observer la morphologie de la couche. La couche mince de (CBD std.)Zn(O,S) observée a été synthétisée en 2 bains successifs de 30 min chacun. Elle présente une homogénéité macroscopique sur toute la surface du substrat (75 x 25 mm²). Une couche mince de CdS déposée en 7 min sur le même absorbeur est présentée en 2.8.a et c pour comparaison.

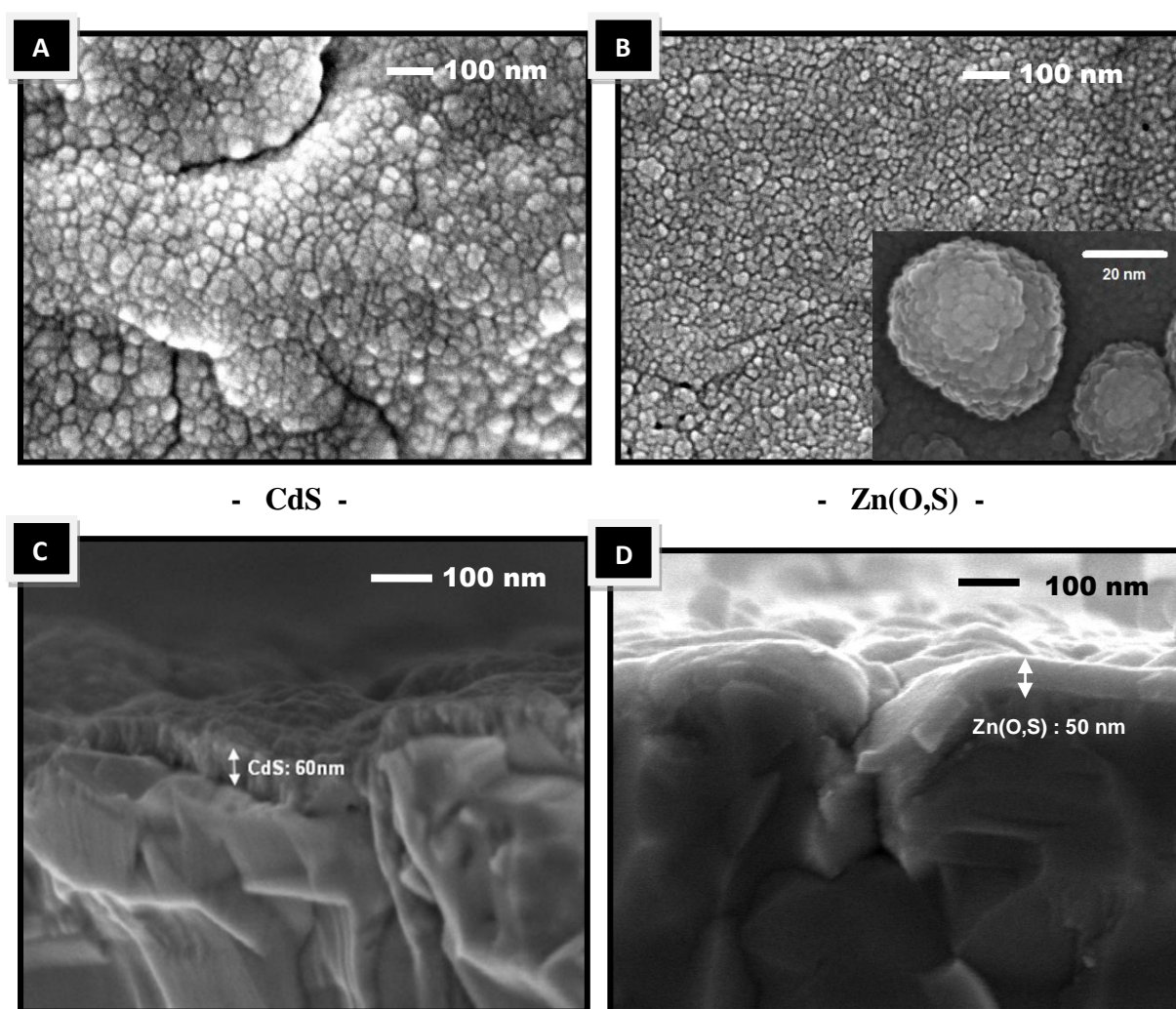


Figure 2.8. Images MEB de couches minces CdS (A: surface, C: tranche) et Zn(O,S) (B: surface, D: tranche) déposées sur CIGSe par CBD.

Malgré la forte rugosité de l'absorbeur et la présence de crevasses aux joints de grains comme on peut le voir sur les images MEB ci-dessous, **la couche mince de Zn(O,S) recouvre parfaitement la surface du CIGSe**. Bien qu'il soit difficile d'en apprécier

l'épaisseur moyenne, elle semble comparable à celle du CdS (soit environ 50-60 nm), alors que le temps de dépôt nécessaire est environ huit fois plus long. **Sa structure sous forme de grains agglomérés est également proche de celle du CdS**, bien que la taille des grains soit plus petite (approximativement 20 nm). Une analyse plus précise de ces grains à fort grossissement révèle une structure de type « framboise », ces grains étant eux-mêmes composés de cristallites plus petits de forme ronde. Ces grains plus petits pourraient correspondre aux nuclei instables s'agglomérant décrits dans la partie II.A.1, leurs diamètres étant comparables à celui indiqué par Hodes (quelques nanomètres) [HODES 2003].

Afin de réaliser une analyse plus précise de la microstructure des couches de (CBD std.)Zn(O,S), nous les avons étudiées par microscopie électronique à transmission (MET). Les échantillons ont été préparés par érosion mécanique puis abrasion ionique. La figure 2.9.a représente une couche de (CBD std.)Zn(O,S) déposée en 15 min sur un substrat de CIGSe standard et recouverte de couches minces (Zn,Mg)O/ZnO:Al utilisées comme couche fenêtre dans les cellules solaires. Malgré la faible épaisseur de la couche tampon (~ 20 nm), on observe également un très bon recouvrement de la surface du CIGSe, y compris au niveau des joints de grains. L'interface entre la couche tampon et la couche fenêtre ne présente pas non plus de discontinuités ou autres défauts majeurs sur la zone étudiée. **La microstructure de la couche (CBD std.)Zn(O,S) observée présente deux zones distinctes. Proche de l'interface avec le CIGSe, on observe des plans atomiques ($d = 2,9 \text{ \AA}$) parallèles à ceux du CIGSe ($d = 3,2 \text{ \AA}$), signe d'une croissance épitaxiale localisée (voir figure 2.9.b).** Le bon accord de maille et la mise en correspondance des deux réseaux à l'interface provient probablement d'une croissance de type ion par ion correspondant à la première phase du dépôt par CBD. Les transformées de Fourier de ces zones révèlent pour le CIGSe une structure chalcopyrite orientée selon le plan (112) et pour la couche tampon une structure sphalérite correspondant au ZnS orienté selon le plan (111) ou wurtzite orienté selon le plan (110). **Le volume de la couche (CBD std.)Zn(O,S) est ensuite polycristallin, composé de nanoparticules cristallisées d'environ 3 à 5 nm de diamètre.** Les différences de luminosité observées sont dues à la différence d'épaisseur sur l'échantillon. Les clichés de diffraction ainsi que l'analyse EDX sur ces cristallites ont montré **la présence des phases ZnS sphalérite et/ou wurtzite**, difficilement discernables. En revanche, **la présence de la phase ZnO wurtzite n'a pas été confirmée.**

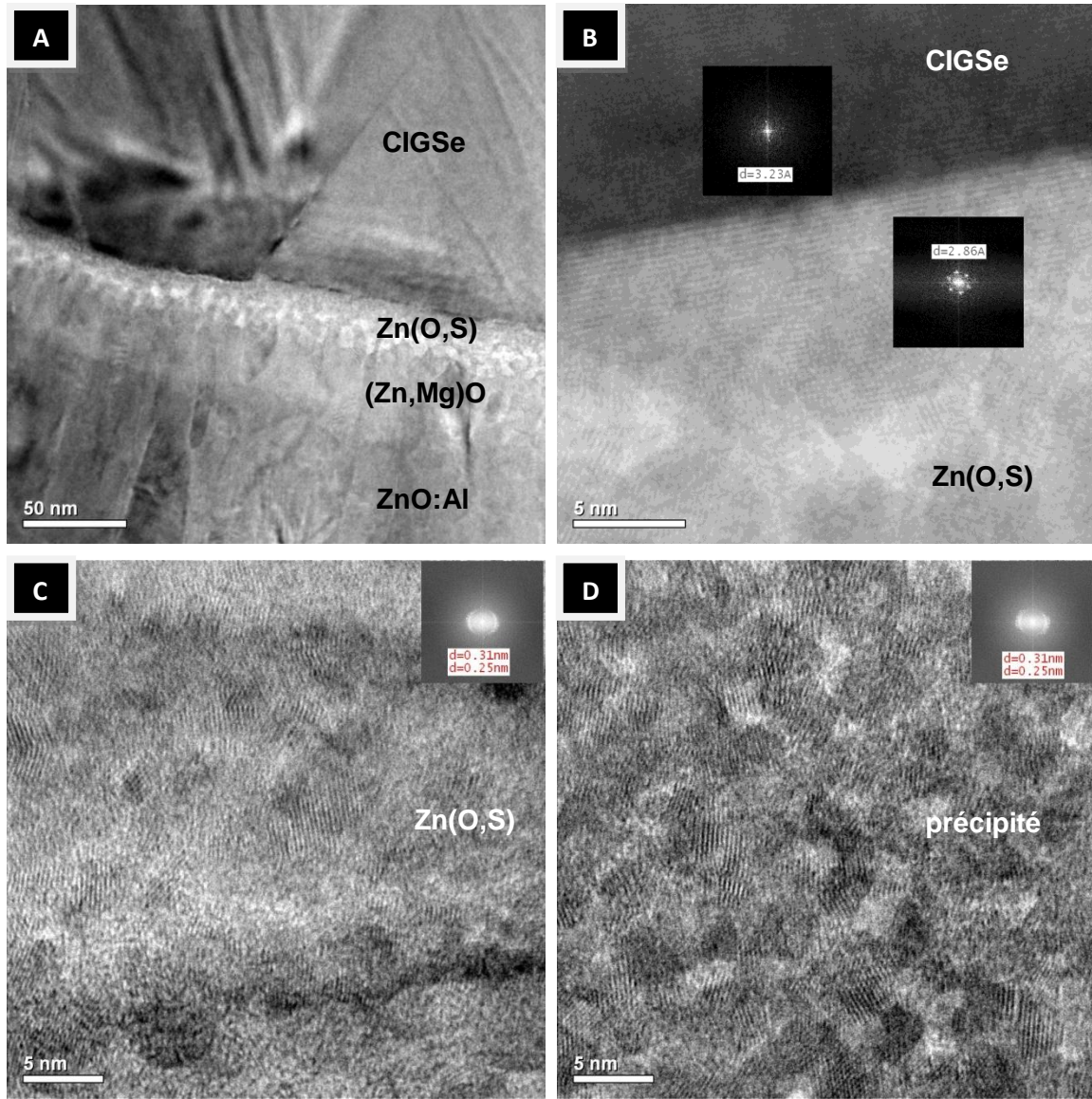


Figure.2.9. a/ Image MET de la couche (CBD std.)Zn(O,S) dans une structure complète CIGSe/Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ZnO:Al ; b/ Image MET et transformées de Fourier proches de l'interface CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S) ; c/ Image MET et transformées de Fourier de la couche (CBD std.)Zn(O,S) ; d/ Analyse du précipité contenu dans le bain chimique après dépôt des couches minces.

Le fait que la taille de ces nanocristallites soit homogène sur toute l'épaisseur de la couche laisse à penser que cette seconde zone de la couche tampon est déposée durant la phase de nucléation homogène et proviendrait de la nucléation d'agrégats formés en solution. La structure cristalline de la couche tampon peut être comparée à celle du précipité restant dans le bain chimique en solution après le processus de dépôt afin de vérifier cette hypothèse. **L'analyse MET du précipité (figure 2.9.d) a également révélé une structure nanocristalline et une composition similaire à celle de la couche tampon**, ce qui confirmerait bien que les cristallites composant la couche proviennent du bain.

D'après la littérature, l'épaisseur optimale de la couche tampon Zn(O,S) au sein des dispositifs photovoltaïques CIGSe ne semble pas être fixée (de 10 nm à 100 nm [KUSHIYA 2009, CONTRERAS 2003]). Afin de vérifier l'impact de l'épaisseur sur la morphologie de la couche mince Zn(O,S) déposée sur CIGSe standard, des couches d'épaisseurs différentes (obtenues par différents temps de dépôt, ici 15, 30, 2 x 30 et 3 x 30 min) ont été observées au MEB (figures 2.9).

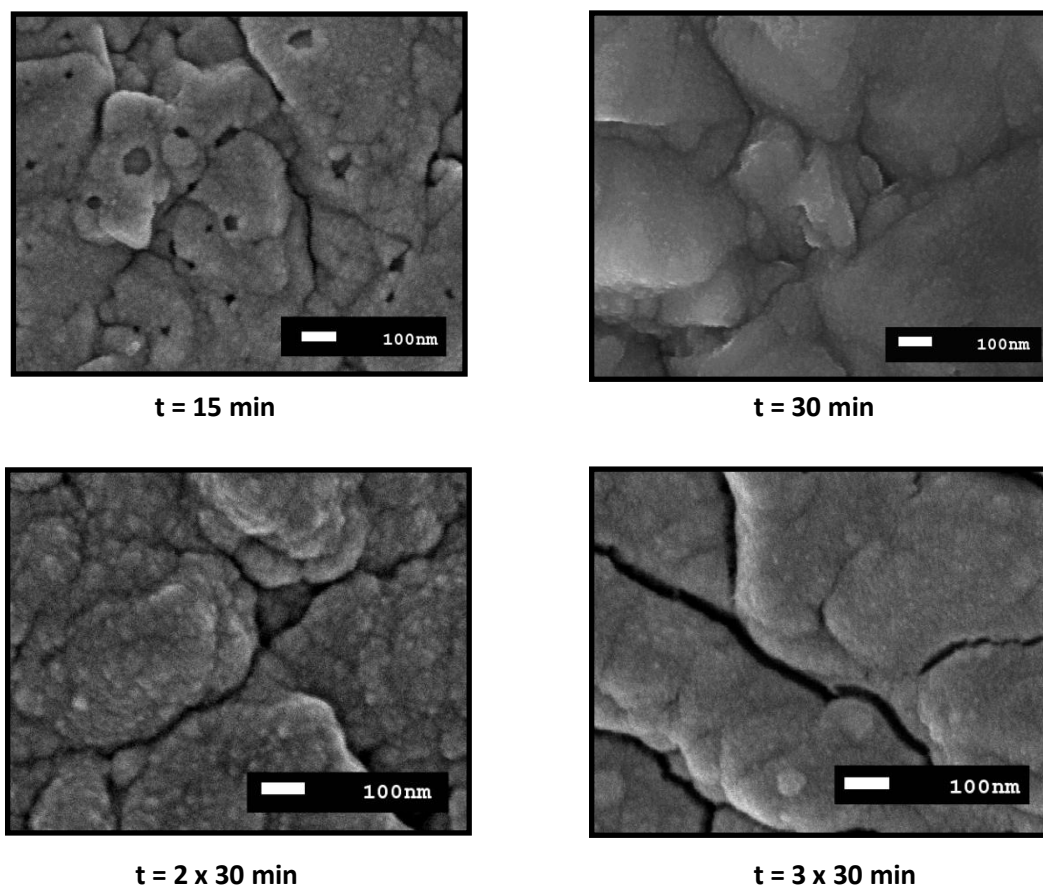


Figure 2.10. Images MEB de couches minces Zn(O,S) pour différents temps de dépôt.

La couche de Zn(O,S) déposée en 15 min présente une faible épaisseur et un recouvrement inhomogène de la surface du CIGSe. Des discontinuités de type trous, de dimension égale ou supérieure à celle des grains de Zn(O,S), peuvent être observées. Ces trous pourraient provenir de l'élimination des hydroxydes de surface rincés à l'ammoniaque, certaines des particules d'hydroxydes de zinc incorporées à la couche n'ayant pas été transformées en oxyde ou en sulfure. Comme observée précédemment, la couche d'épaisseur intermédiaire ($t = 60 \text{ min}$) est uniforme et recouvre parfaitement l'absorbeur, tout comme celle plus fine ($\sim 30 \text{ nm}$) déposée en 30 min. En revanche, pour une épaisseur proche de 100

nm ($t = 90$ min), on peut distinguer de nombreuses crevasses sur la surface de la couche mince de Zn(O,S), localisées aux joints de grains en surface du CIGSe. **Les couches de Zn(O,S) déposées par CBD présentent donc une épaisseur optimale sur critère morphologique comprise entre 30 et 50 nm pour notre CIGSe standard** et peuvent présenter des discontinuités (trous, crevasses) pour des épaisseurs non optimales qui pourraient s'avérer problématiques au sein de la cellule solaire (mauvaise protection de la surface de l'absorbeur, centre de recombinaison, etc.). Cependant, la reproductibilité de l'épaisseur, comme de la composition et des autres propriétés matériau, ne dépend pas seulement du temps de dépôt mais également des propriétés du substrat. L'influence considérable du substrat sur les propriétés morphologiques de la couche mince (CBD)Zn(O,S), traitée en annexe II, pourraient ainsi expliquer pourquoi certains groupes ont une épaisseur de couche optimisée largement supérieure ou inférieure à l'intervalle [30-50 nm].

En dehors des problèmes liés à l'épaisseur de la couche, d'autres défauts morphologiques peuvent apparaître. Les figures 2.11.a et b donnent deux exemples de défauts observés pour des couches (CBD std.)Zn(O,S) synthétisées sur CIGSe. Sur la première, on observe un amas de particules déposées sur la couche. Il s'agit de colloïdes micrométriques formés dans le bain puis incorporés dans le dépôt. Un rinçage post-dépôt insuffisant pourrait être la cause de cette observation. Plus surprenant, la figure 2.11.b montre la présence de nanofils en surface de la couche de (CBD std.)Zn(O,S).

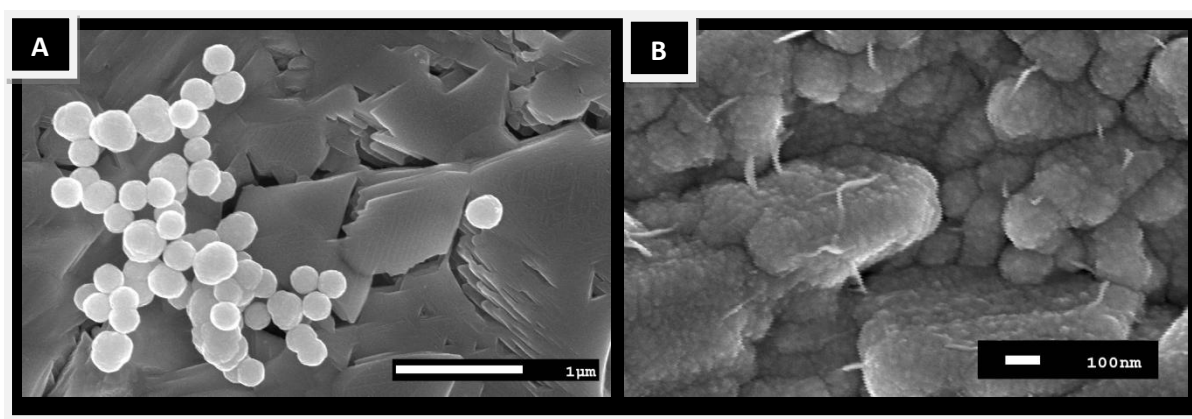
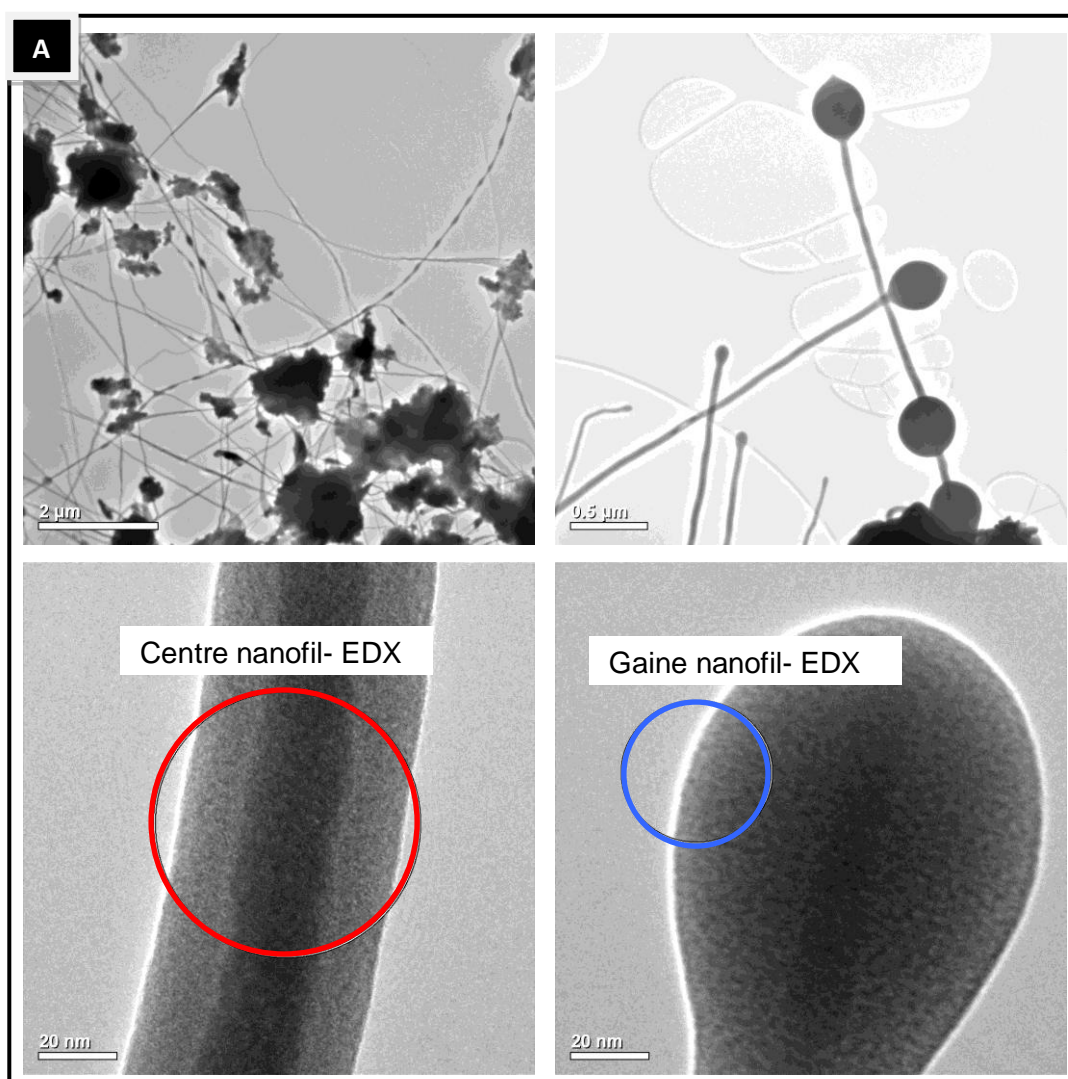


Figure 2.11. Images MEB de couches minces Zn(O,S) présentant des défauts morphologiques (a/ colloïdes, b/ nanofils).

Une explication possible de la nature et de l'origine de ces nanofils nous a été donnée lors d'une observation au MET des produits du bain chimique en solution. Après avoir réalisé une trempe du milieu réactionnel juste après le dépôt d'une couche (CBD std.)Zn(O,S), une goutte du milieu a été déposée sur une grille de cuivre (avec une membrane poreuse de carbone amorphe). L'observation au MET de cette grille a révélé la présence de nanofils formés sur la grille (voir figure 2.12). L'analyse EDX de ces nanofils a révélé une composition de type Cu_2S au centre des fils et une gaine amorphe contenant du cuivre, du zinc, de l'oxygène et du soufre. Ces fils ont pu être formés par interaction du bain chimique avec le Cu métallique [HAN 2009]. Le CIGSe étant un composé contenant du Cu, il est possible que les nanofils observés en figure 2.11.b proviennent de l'interaction entre le Cu présent en surface du substrat et le milieu réactionnel. Cette hypothèse paraît d'autant plus plausible qu'il a été notamment montré dans le cas du CdS que des traces de Cu étaient présentes dans le bain après dépôt de la couche tampon suite à l'interdiffusion Cd/Cu.



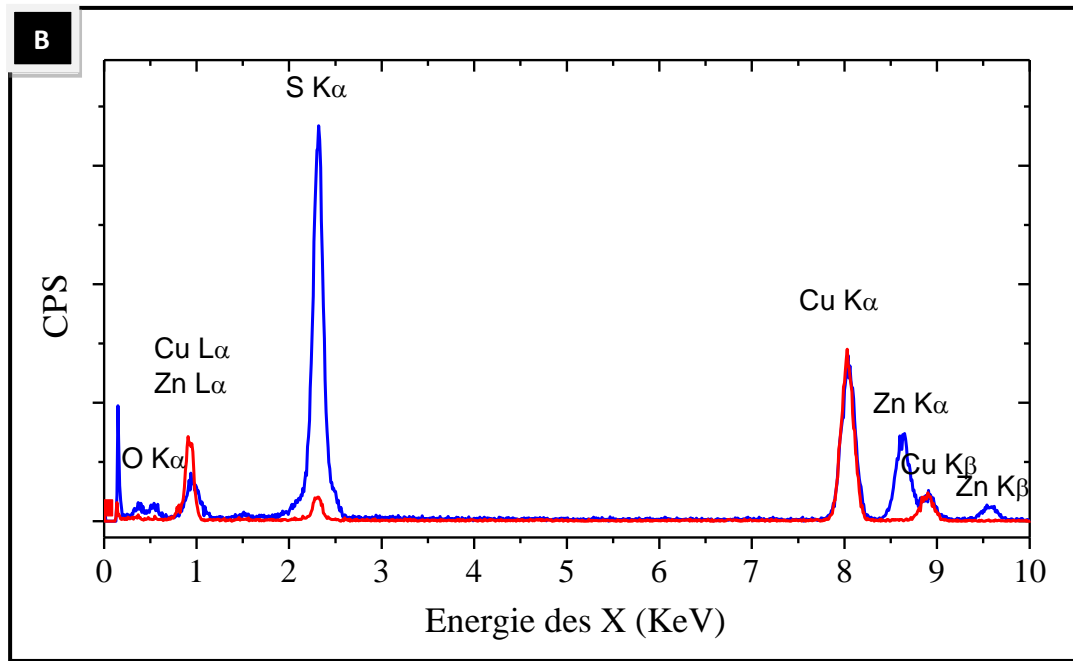


Figure 2.12. Image MET (a) et spectres EDX (b) de nanofils formés lors de l'étude du milieu réactionnel du bain chimique déposé sur une grille de cuivre.

❖ Morphologie et structure des couches minces (CBD alt.)Zn(O,S)

La morphologie de couches Zn(O,S) déposées selon le protocole contenant du H_2O_2 (à hauteur de 1 % du volume de la solution) ont été comparées à celle de couches synthétisées par le procédé standard. Les images MEB des couches (CBD std.)Zn(O,S) (ici 2 x 30 min de temps de dépôt) et synthétisées avec H_2O_2 (2 x 7 min de temps de dépôt) sur le même substrat de CIGSe sont présentées en Fig. 2.13.a et b, respectivement. Les deux couches de Zn(O,S) semblent homogènes bien que la frontière entre les deux bains successifs soit visible. On voit par ailleurs que le premier dépôt sert à former une couche d'accroche pour le second dépôt, par conséquent plus épais pour un même temps de dépôt. Les deux couches sont de morphologie similaire et recouvrent parfaitement la surface de l'absorbeur en remplissant les crevasses aux joints de grains. **Ainsi, malgré la diminution par quatre du temps de dépôt, la couche déposée avec l'additif est de morphologie et d'épaisseur équivalentes à celles de la couche synthétisée par le protocole standard.**

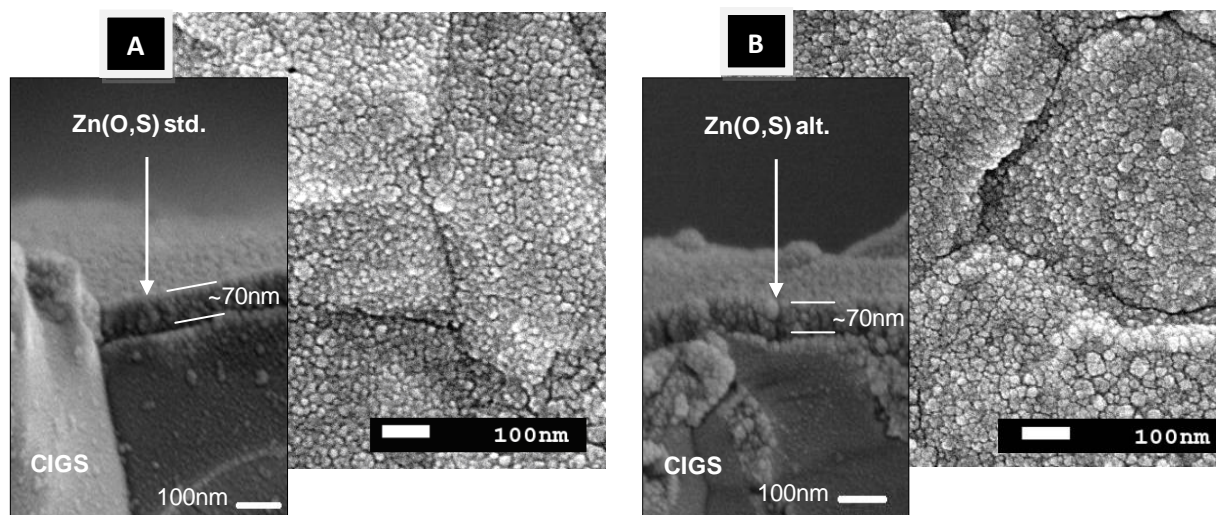


Figure 2.13. Images MEB des couches de Zn(O,S) déposées sur CIGSe (a) sans H_2O_2 pendant 2 x 30 min (b) avec H_2O_2 pendant 2 x 7 min.

La microstructure des couches minces de Zn(O,S) déposées selon le procédé alternatif a été comparée par analyse MET avec celle des couches de Zn(O,S) standard observées précédemment. L'image MET en figure 2.14.a représente une couche de (CBD alt.)Zn(O,S) déposée en 2 x 7 min sur un substrat de CIGSe standard et recouverte de couches minces (Zn,Mg)O/ZnO:Al utilisées comme couche fenêtre dans les cellules solaires. La couche tampon est relativement épaisse (~ 60 nm) et présente par endroit des crevasses (mises en évidence sur la figure 2.14.a). Il est intéressant de noter que ces crevasses apparentes au MEB pour de fortes épaisseurs ne parviennent pas jusqu'à la surface du CIGSe et ne devraient donc pas poser de problème d'altération des performances photovoltaïques des dispositifs dû à un contact direct absorbeur/électrode avant. Hormis la différence due à l'épaisseur, **la couche étudiée semble de structure comparable à celle de (CBD std.)Zn(O,S)**. Alors que le mécanisme de croissance supposé des couches tampon avec H_2O_2 est celui par agrégat, on retrouve à l'interface les quelques monocouches épitaxiées de ZnS de structure sphalérite ou wurtzite - à moins qu'il ne s'agisse du CIGSe selon les plans (112) affiné dans cette zone, la distance interatomique étant quasiment identique à celle déterminée plus loin dans l'absorbeur. Ces monocouches de ZnS pourraient résulter du temps d'action de l'additif dans le bain. Cette hypothèse pourrait éventuellement être vérifiée en effectuant des analyses MET pour un échantillon inséré dans le bain une fois la solution trouble : on devrait alors ne plus observer cette couche de ZnS à l'interface. Il semble de plus que la présence de l'additif oxydant dans le bain ne détériore pas la surface du CIGSe. L'accélération des mécanismes de croissance de la couche ne semble donc affecter que l'épaisseur finale de cette dernière.

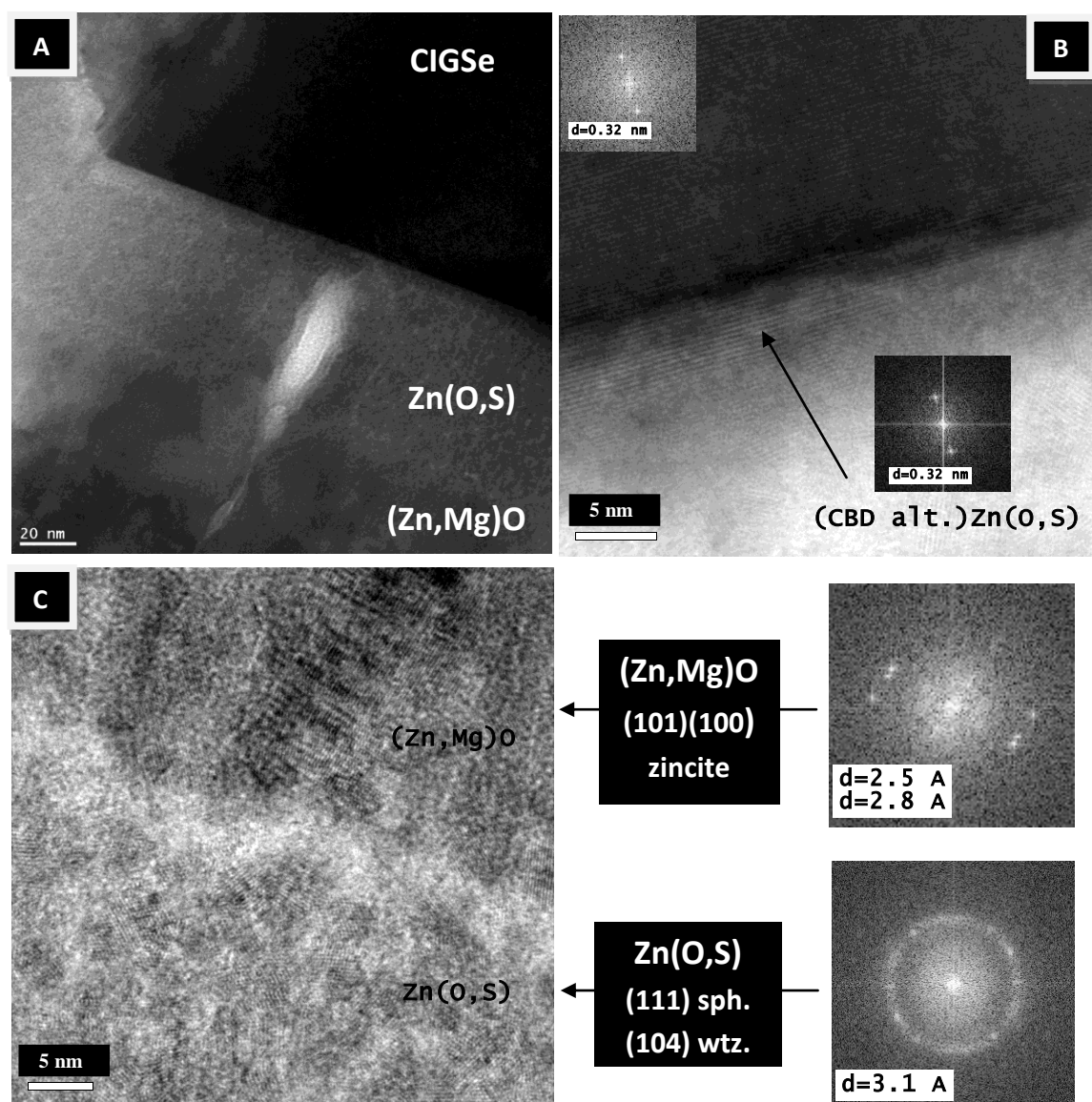


Figure 2.14. *a/ Image MET de la couche (CBD alt.)Zn(O,S) dans une structure complète CIGSe/Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ZnO:Al ; b/ Image MET et transformées de Fourier proches de l'interface CIGSe/(CBD alt.)Zn(O,S) ; c/ Image MET et transformées de Fourier de l'interface (CBD alt.)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O.*

❖ Propriétés optiques des couches minces (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S)

Comme nous l'avons vu précédemment, un des critères déterminants concernant le cahier des charges de la couche tampon réside dans la transparence de celle-ci, qui doit être maximale aux longueurs d'ondes comprises dans le spectre solaire afin d'optimiser la quantité de lumière parvenant jusqu'à l'absorbeur. La mesure du coefficient d'absorption optique α en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente permet de déterminer la nature et la largeur de bande interdite d'un semi-conducteur. L'évolution en fonction de λ du coefficient d'absorption des couches de Zn(O,S) d'environ 100 nm déposées avec et sans H_2O_2 a été

déterminé à partir du traitement analytique des mesures de transmission $T(\lambda)$ (représentées en figure 2.15.a) et réflexion spéculaire $R(\lambda)$. Les couches ont été synthétisées sur substrat de quartz afin de simplifier la caractérisation, le quartz étant un substrat à grande bande interdite, $E_g \sim 9$ eV et le CIGSe possédant une rugosité de l'ordre de l'épaisseur de la couche tampon. Les mesures ont été réalisées avant et après recuit (30 minutes à 200 °C à l'air) des couches de Zn(O,S) afin d'étudier l'éventuel impact du recuit sur la structure de bande du matériau. D'après les mesures de transmission, **ces couches sont peu absorbantes et de transparences comparables dans la gamme du visible**. Cependant, la zone d'absorption de la couche mince (CBD std.)Zn(O,S) est moins bien définie que celle de (CBD alt.)Zn(O,S). La mauvaise définition de la zone d'absorption pourrait être due à la structure biphasée du matériau. On observe également un décalage vers les grandes longueurs d'ondes de la zone d'absorption après recuit pour les deux types de couches, due à une légère diminution de la bande interdite des matériaux, pouvant être expliquée par une diminution de la quantité d'hydroxydes incorporés dans les couches [SAEZ-ARAOZ 2009].

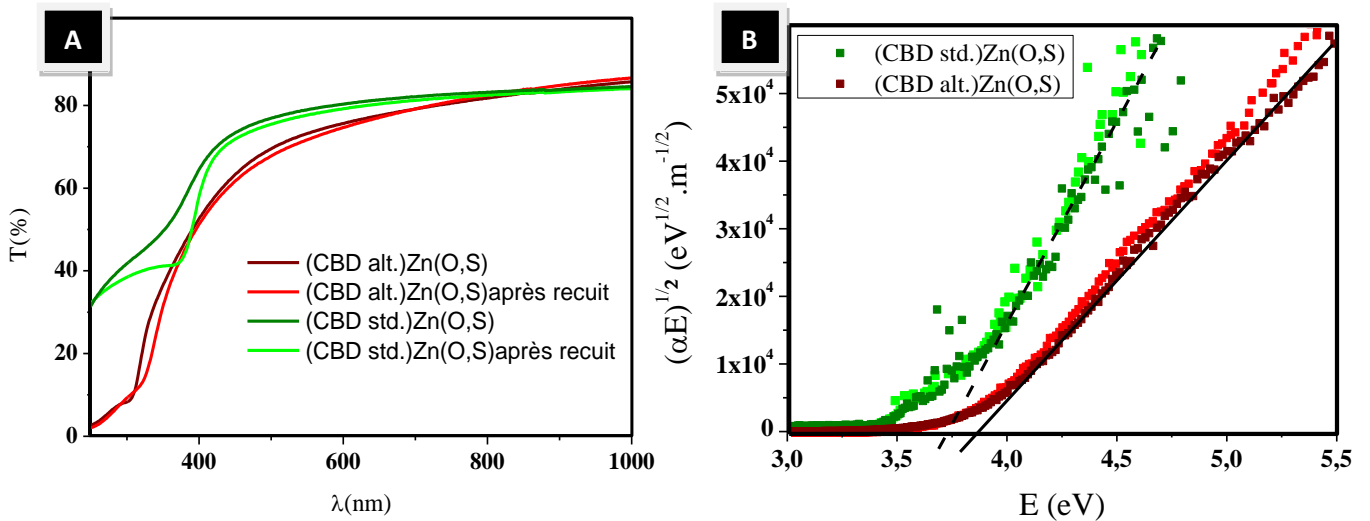


Figure 2.15. *a/ Spectres de transmission UV/Visible obtenus pour des couches minces (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S) avant et après recuit, b/ Dépendance en énergie de $(\alpha E)^{1/2}$ pour les couches minces de Zn(O,S) déposées avec et sans H_2O_2 .*

Même si le Zn(O,S) est supposé être un matériau à bande interdite directe (pour des compositions proches du ZnO ou du ZnS) [PLATZER-BJORKMAN 2006], la largeur de la bande interdite de chacune des couches a été déterminée par extrapolation à 0 de la partie linéaire de la courbe représentant $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$, les couches étudiées étant de structure nanocristalline. Ces courbes ont été tracées en figure 2.15.b et suggèrent que **la couche synthétisée par la méthode alternative (i.e. avec H_2O_2) possède une bande interdite**

légèrement plus large que celle de la couche mince Zn(O,S) standard (3,8 eV contre 3,7 eV), bien que toutes deux soient proches des valeurs trouvées dans la littérature [HODES 2003]; cette différence de largeur de bande interdite pourrait être due à une variation dans la composition de la couche synthétisée avec l'additif. Cependant, l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du rapport $[S]/[O+S]$ (fig.1.11) ne permet pas de dire s'il s'agit d'une diminution ou d'une augmentation de la quantité de soufre au sein de la couche. Les largeurs de bande interdite déterminées sont par ailleurs très proches de celle du ZnS pur, ce qui confirmerait les observations faites sur la microstructure des échantillons. Il convient cependant de garder à l'esprit que ces mesures ont été réalisées sur quartz pour des couches relativement épaisses correspondant à plusieurs bains chimiques successifs ; les propriétés optiques des couches tampon (CBD)Zn(O,S) déposées sur CIGSe peuvent donc s'avérer légèrement différentes (interdiffusion, nanostructuration).

❖ Etude de la composition des couches (CBD)Zn(O,S)

Cette éventuelle différence de composition peut en revanche être étudiée par XPS. Deux couches de Zn(O,S) d'environ 50 nm, l'une déposée selon le protocole standard et l'autre avec ajout d'H₂O₂ sur deux échantillons de verre/molybdène/CIGSe standard, ont été analysées par XPS. Les mesures ont été réalisées à partir d'une source de rayons X monochromatique correspondant à la raie K α de l'aluminium (à 1486,6 eV). De façon à éviter les problèmes de charges, la surface des échantillons est mise en contact avec le plot d'analyse par l'intermédiaire d'un scotch carbone. Cette méthode permet d'éviter d'avoir recours à l'utilisation du neutraliseur in situ et donc d'éviter un décalage en énergie des spectres. L'absence d'effet de charge a été vérifiée à partir de la raie C 1s (à 284,7 eV). Les spectres larges provenant des deux échantillons avant érosion (abrasion ionique réalisée à l'aide d'un canon à ions Ar⁺) sont représentés en figure 2.16 et permettent d'identifier les différents éléments composant les couches superficielles des échantillons analysés (jusqu'à 10 nm sondés suivant l'élément analysé). **Ces spectres larges révèlent pour les deux échantillons la présence de zinc et de soufre mais également d'oxygène et de carbone dans les couches de Zn(O,S)**, ce qui est comparable aux résultats rapportés dans la littérature pour des couches de (CBD)Zn(O,S) standard [CONTRERAS 2003]. Des traces d'azote seraient également visibles, pouvant provenir du NH₃ (bain ou rinçage) ou de la TU. Le carbone peut provenir de la contamination à l'air des couches, mais également du carbone de la TU qui peut être incorporé dans les couches à partir du mécanisme de croissance par

complexe. Les pics caractéristiques du CIGSe ne sont pas détectés, ce qui montre qu'il ne semble pas y avoir d'interdiffusion des éléments composant l'absorbeur jusqu'en surface de la couche tampon et confirme un recouvrement de tout le substrat avec une épaisseur au moins égale à la profondeur d'analyse maximale (soit environ 5-6 nm).

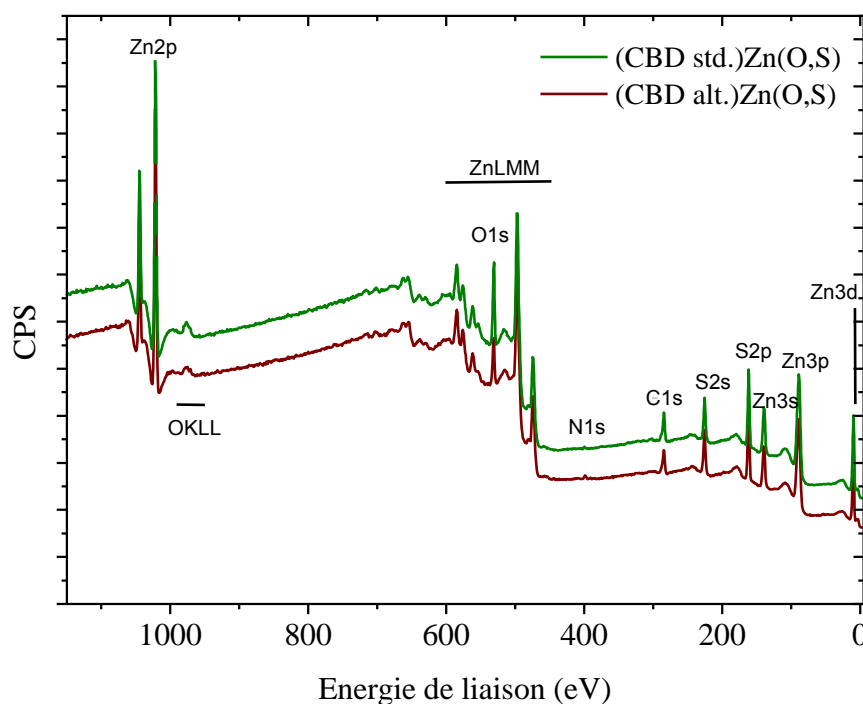


Figure 2.16. Spectres larges XPS de couches minces (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S).

Une analyse plus précise des raies les plus significatives pour chaque élément (pics Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ (noté Zn A) et niveaux de cœur O 1s, C 1s et S 2p, voir figure 2.17) a été menée afin d'étudier l'environnement chimique et la composition superficielle des couches. Les pics XPS ont été simulés à l'aide de combinaisons linéaires de Gaussienne et Lorentzienne permettant d'évaluer les contributions des différents environnements chimiques des éléments analysés par comparaison aux références données dans la littérature (voir annexe I). Pour le zinc, le pic Auger a été enregistré en plus des pics Zn 2p pourtant plus intenses, ces signaux étant décrits dans la littérature comme les plus sensibles à l'environnement chimique pour l'élément zinc [BÄR 2006]. Les signaux ont également été enregistrés après érosion (15 min, 5 keV) afin de diminuer la contribution des contaminations de surface dues à l'exposition des échantillons à l'air.

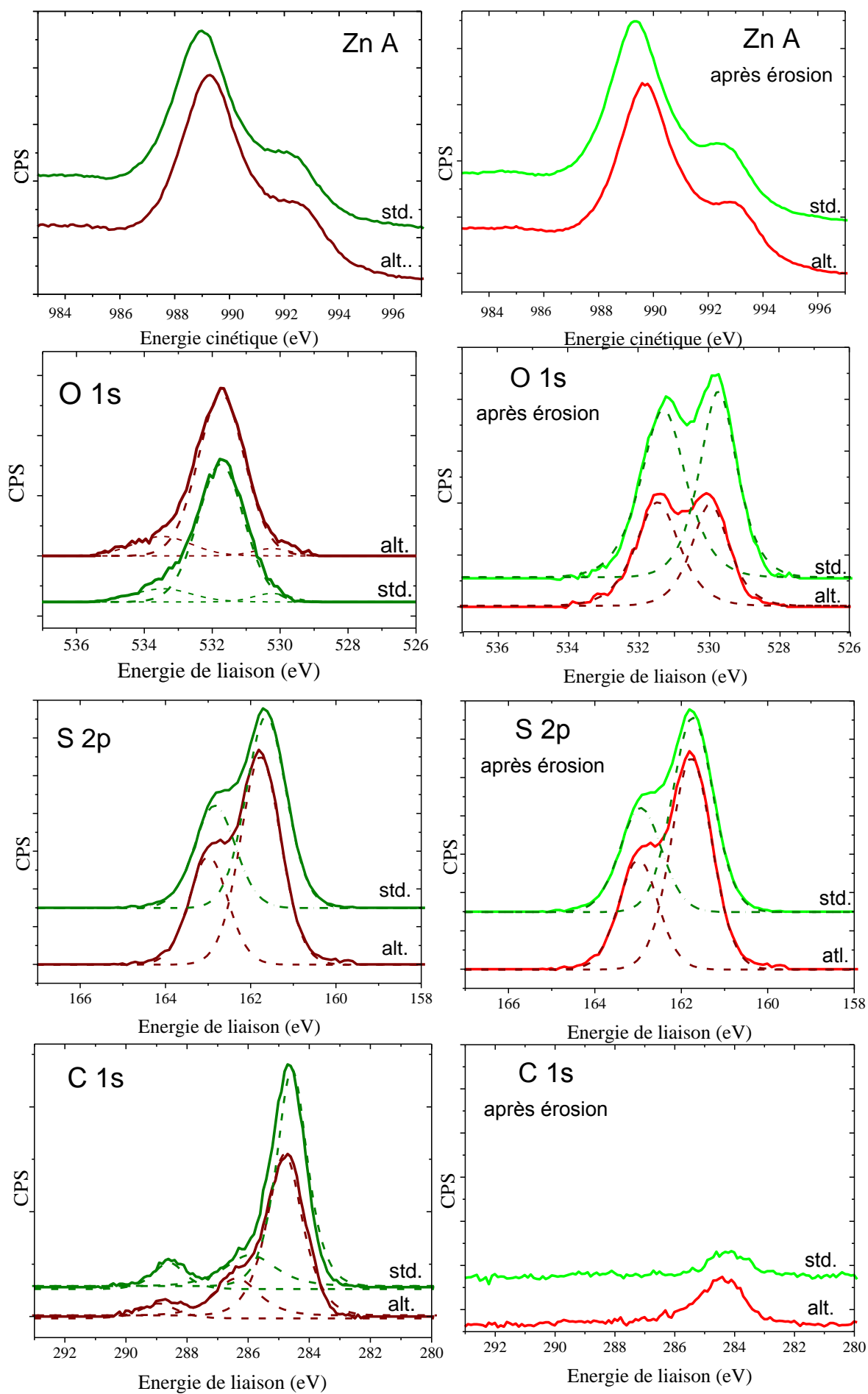


Figure 2.17. Spectres avant et après érosion sur les échantillons (*CBD std.*) et (*CBD alt.*)Zn(O,S).

	Echantillon	Position (eV)	FWHM (eV)
Zn A	(CBD std.)Zn(O,S)	988,6	---
	(CBD alt.)Zn(O,S)	989,0	---
	(CBD std.)Zn(O,S) + érosion	989,1	---
	(CBD alt.)Zn(O,S) + érosion	989,5	---
O 1s	(CBD std.)Zn(O,S)	530,1/531,6/533,5	1,31/1,57/1,98
	(CBD alt.)Zn(O,S)	530,2/531,7/533,6	1,29/1,60/1,92
	(CBD std.)Zn(O,S) + érosion	529,7/531,3	1,29/1,56
	(CBD alt.)Zn(O,S) + érosion	530,0/531,5	1,23/1,45
S 2p (1/2 et 3/2)	(CBD std.)Zn(O,S)	161,6/162,8	1,11/1,13
	(CBD alt.)Zn(O,S)	161,7/163,0	1,11/1,08
C 1s	(CBD std.)Zn(O,S)	284,7/285,9/288,7	1,16/1,94/1,18
	(CBD alt.)Zn(O,S)	2847/286,4/288,8	1,26/1,77/1,26

Tableau 2.3. Positions en énergie et largeur à mi-hauteur des pics présentés en figure 2.17 (Zn $L_{3/2}$, O 1s, S 2p et C 1s).

D'après les spectres en figure 2.17, **il semble que l'ajout de l'additif ne provoque pas de changement majeur dans la nature chimique de la couche de Zn(O,S) déposée.** Avant érosion, on observe que les deux échantillons contiennent du zinc, de l'oxygène principalement sous forme hydroxyde dans Zn(OH)₂ (d'après la position des raies de l'O 1s vers 531,5 eV, avec de légères contributions ZnO vers 530,0 eV et CO_x vers 533,8 eV [BYRNE 2010]), du soufre (dont les contributions S 2p_{1/2} et S 2p_{3/2} sont bien séparées de 1,2 eV) et du carbone sous formes diverses (carbone de pollution identifié à 284,7 eV, liaisons de type C=O vers 286 eV et de type O=C-O-H à 288,7 eV [BYRNE 2010]). On note cependant un déplacement de la raie Zn A vers les faibles énergies de liaisons pour l'échantillon (CBD alt.)Zn(O,S) comparée à celle de l'échantillon (CBD std.)Zn(O,S). D'après la littérature (voir figure 2.18), ce déplacement serait dû à un changement de composition et signifierait que la couche (CBD alt.)Zn(O,S) contient plus de soufre que la couche (CBD std.)Zn(O,S). Après érosion, la majeure partie du carbone en surface de l'échantillon a été éliminée, ce qui confirme que les différentes contributions observées avant érosion proviennent de la contamination de l'échantillon. On peut donc supposer que les couches ne contiennent que très peu (voir pas) de carbone provenant de la thiourée, ce qui limite la probabilité de croissance des couches selon les mécanismes complexes.

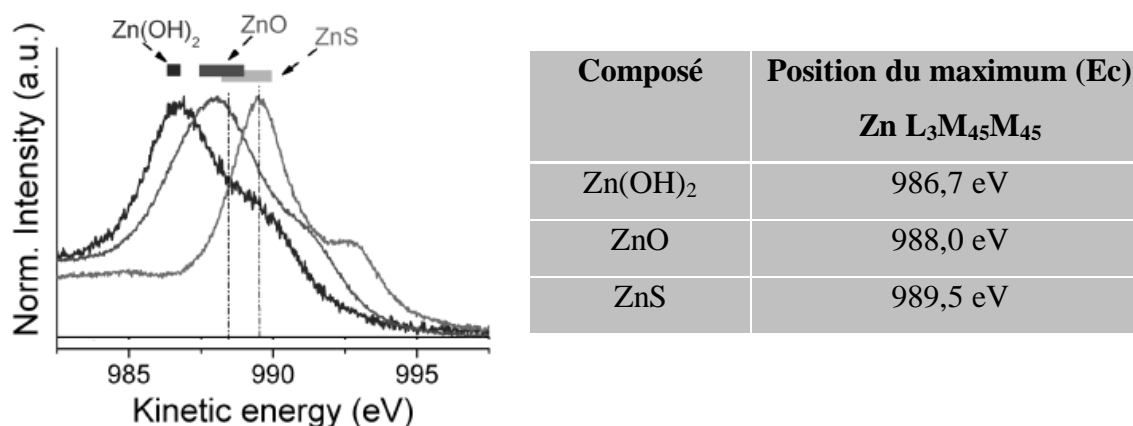


Figure 2.18. Evolution de la position du maximum du signal Zn L₃M₄₅M₄₅ en fonction de la composition de l'échantillon étudié [SAEZ-AROEZ 2009].

On observe également que la contribution sur le signal de l'O 1s correspondant au ZnO augmente largement après érosion au profit de la composante des hydroxydes. De ce fait, les couches synthétisées par CBD seraient de type Zn(O,OH,S), comme cela a déjà été mentionné dans la littérature [CONTRERAS 2003]. La présence de ZnO/Zn(OH)₂ pourrait confirmer le mode de croissance par agrégat (nanoparticules générées dans le bain avant adsorption sur le substrat). Une hypothèse possible concernant le fait que ces composés n'aient pas été observés lors de l'étude de la microstructure des couches alors qu'ils sont détectables en XPS serait de penser que **les couches (CBD)Zn(O,S) étudiées seraient constituées de nanoparticules de ZnS dans une matrice de ZnO/Zn(OH)₂ amorphe**. Cette matrice proviendrait de la partie externe des nanoparticules de ZnS n'ayant pas eu le temps de réagir avec les ions sulfure en solution. Une étude sur les premiers temps de dépôt des couches par CBD soutient cette hypothèse (voir figure 2.19) : nous avons en effet montré qu'après un temps de dépôt très court dans le cas du protocole CBD standard, un composé de type hydroxyde est synthétisé sur le CIGSe, aucune trace de soufre n'étant visible par XPS. Lorsque le temps de dépôt augmente, le taux de soufre augmente également. Or nous avons pu mettre en évidence la présence de ZnS à l'interface avec le CIGSe par MET une fois la couche entièrement formée, ce qui signifierait que le zinc se dépose sous forme Zn(OH)₂ puis se transforme progressivement en ZnS. Dans le cas du protocole CBD alternatif, on obtient la même structure plus rapidement due à une accélération des mécanismes de croissance suite à l'augmentation de la concentration en ions sulfure libérés dans le bain. Une analyse plus précise de la nanostructure des couches (par sonde atomique par exemple) permettrait de valider cette hypothèse. Le fait que la contribution du ZnO apparaisse nettement après érosion suggère que la surface des couches (CBD)Zn(O,S) est extrêmement sensible à la

contamination de surface. La réduction très importante de la quantité d'hydroxydes détectée a également pour conséquence un léger déplacement vers les faibles énergies de liaisons des pics Zn A.

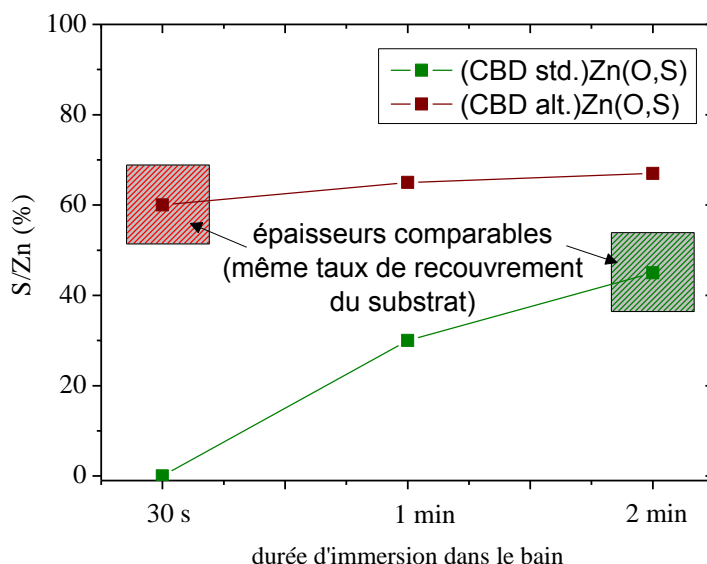


Figure 2.19. Evolution de la composition des couches (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S) en fonction du temps de dépôt obtenue par XPS.

L'analyse XPS de ces échantillons avant et après érosion permet également l'analyse de la composition des couches en profondeur. La composition a été déterminée à partir des pics du Zn 2p_{3/2} et du S 2p. La figure 2.20 représente l'évolution du taux de soufre dans les deux couches en fonction du temps d'érosion (à 5 keV). La vitesse d'érosion du matériau a été évaluée à 3 nm/min. **Pour les deux couches analysées, il semble que le rapport [S]/[Zn] reste constant dans la couche.** Ce résultat paraît surprenant dans le cas du (CBD std.)Zn(O,S) puisqu'il a été constaté dans la littérature la présence d'un gradient O/S. Ce gradient a pu être mis en évidence en étudiant la couche à différents temps de dépôt. Or nous avons précédemment montré que le mécanisme de formation du ZnS à partir des composés hydroxydes est cinétiquement limité, ce qui signifie que la composition de la couche à un temps donné peut différer de sa composition finale. On peut donc être en mesure de se demander si l'augmentation de la teneur en oxygène des couches (CBD)Zn(O,S) proche de la surface du CIGSe décrite dans la littérature ne provient pas de la méthode utilisée pour déterminer ce gradient [UHL 2009]. Dans le cas de l'augmentation de la teneur en soufre près de l'interface avec le CIGSe [ENNAOUI 2006], on pourrait considérer que le gradient observé correspond au passage de la phase ZnS épitaxiée au volume de la couche. Si tel est le cas, ce gradient devrait être situé près de l'interface avec le CIGSe, le mécanisme de dépôt

ionique ne permettant de déposer que quelques monocouches d'après les analyses MET, ce qui peut expliquer pourquoi le gradient n'a pas été détecté par XPS. D'autre part, il semble que **la couche synthétisée selon le protocole alternatif possède une concentration en soufre légèrement supérieure à celle déposée sans H₂O₂**. Ces résultats ont été confirmés en EDX par mesure du rapport [S]/[Zn]. Cette observation, en accord avec le modèle d'action du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel décrit précédemment, permettrait d'expliquer la différence de bande interdite entre les deux matériaux.

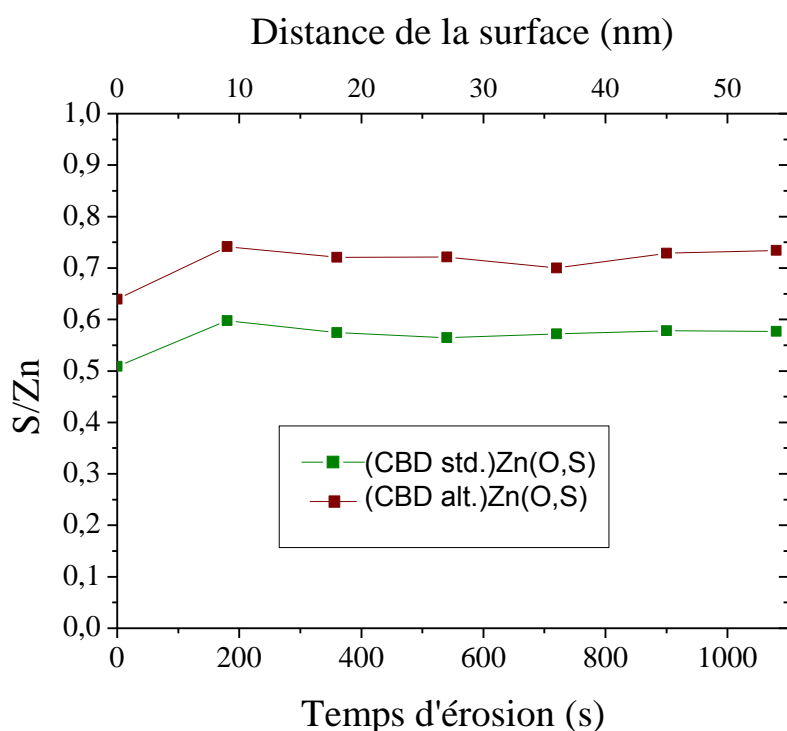


Figure 2.20. Analyse de la composition des couches minces (CBD)Zn(O,S) par XPS.

Cette augmentation de la teneur en soufre dans la couche (CBD alt.)Zn(O,S) a été confirmée par mesure de spectroscopie vibrationnelle FT-IR. La figure 2.21 représente les spectres IR de couches minces (CBD alt.) et (CBD std.)Zn(O,S) déposées sur Mo afin de permettre les mesures par absorption en utilisant un dispositif de réflectivité à angle rasant. Les différents pics apparaissant sur les spectres ont été identifiés à partir de la littérature [BHATTACHARYA 2005]. On voit clairement par comparaison des deux spectres que la couche de (CBD alt.)Zn(O,S) contient effectivement plus de soufre que celle de (CBD std.)Zn(O,S). L'action du recuit sur la diminution de la quantité d'hydroxydes incorporés est également confirmée par l'étude FT-IR des couches avant et après recuit pendant 30 min à 200°C. Les courbes présentées en clair sur la figure 2.21 correspondent aux mêmes couches

(CBD alt.) ou (CBD std.)Zn(O,S) analysées précédemment, après recuit. On observe effectivement que le recuit affecte essentiellement les signaux relatifs aux hydroxydes.

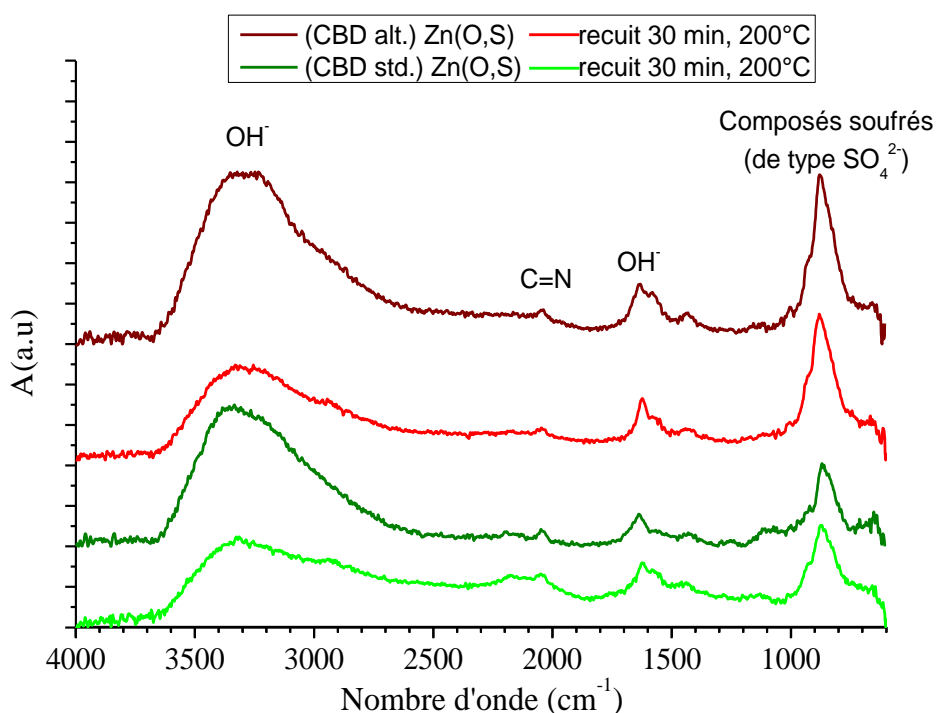


Figure 2.21. Spectres FTIR des échantillons (CBD alt.) et (CBD std.)Zn(O,S).

L'impact du recuit sur la composition de la couche (CBD alt.)Zn(O,S) n'a pas permis de confirmer cette diminution de la quantité d'hydroxyde incorporée dans la couche par XPS, la contamination surfacique des couches étant quasi-immédiate. En revanche, une autre observation intéressante a pu être effectuée à partir du profil XPS sous érosion de l'interface CIGSe/(CBD alt.)Zn(O,S) avant et après recuit. En effet, nous avons pu mettre en évidence **la présence de sodium** (raie du Na 1s) **localisé avant recuit à l'interface entre les deux matériaux**. Cette observation est présentée en figure 2.22, qui représente l'évolution de la concentration en sodium de la couche analysée en fonction du temps d'érosion. L'évolution des concentrations en oxygène et en indium a été ajoutée afin de localiser l'interface CIGSe/Zn(O,S). Le sodium détecté est initialement contenu dans le substrat de verre, puis diffuse lors de la croissance de l'absorbeur à travers les couches minces de Mo et de CIGSe. Une accumulation de Na en surface de l'absorbeur est généralement observée sur nos CIGSe de type standard. En revanche, après recuit, le signal du Na 1s figure également sur les spectres larges correspondant au volume de la couche tampon (pas de signaux du CIGSe visibles), indiquant la diffusion de ce sodium dans la couche de Zn(O,S) (localisé dans la phase amorphe Zn(OH)₂ ?). La présence de sodium accumulé à l'interface pouvant être néfaste

pour les cellules, le recuit pourrait permettre de diminuer les défauts à la jonction absorbeur/couche tampon et améliorer les performances des cellules. Le signal du Na 1s observé en XPS reste cependant trop faible pour pouvoir déterminer sous quelle forme cet élément est présent au sein de la couche.

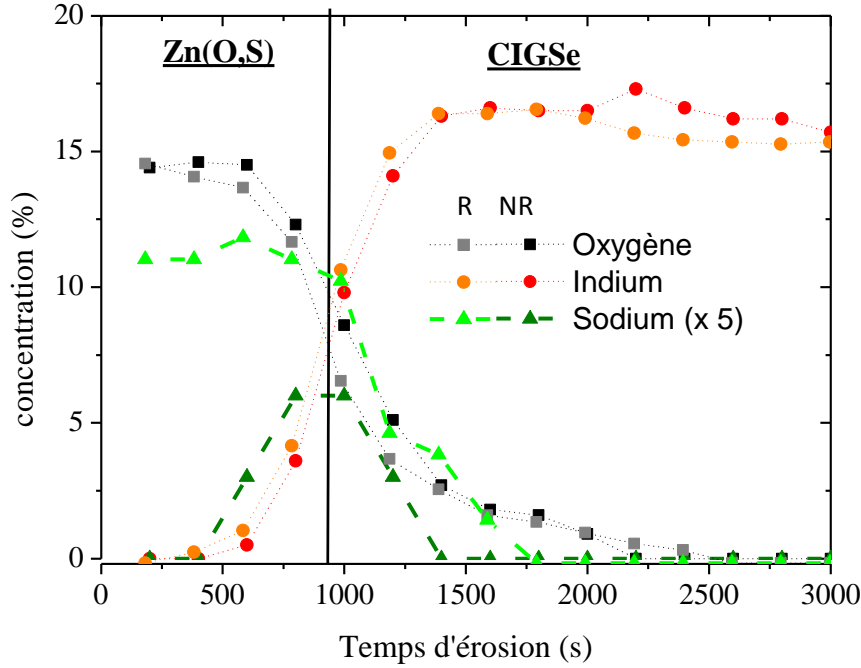


Figure 2.22. Evolution de la teneur en sodium d'une couche (CBD alt)Zn(O,S) déposée sur CIGSe en fonction du temps d'érosion, avant (NR) et après recuit (R).

❖ Structure de bande des couches minces (CBD)Zn(O,S)

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'impact du changement de composition sur la structure de bande du composé (CBD)Zn(O,S). Comme nous l'avons vu précédemment au cours du chapitre bibliographique, le comportement des cellules solaires à hétérojonction est particulièrement sensible à la configuration énergétique à l'interface absorbeur/couche tampon. Outre sa transparence, la couche tampon des cellules solaires à absorbeur CIGSe doit aussi être adaptée en termes de structure de bande, afin d'éviter la présence de discontinuités néfastes sur les bandes de valence et de conduction. La construction du schéma de bande du (CBD)Zn(O,S) nécessite de connaître la position du maximum de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi E_{BV} et la largeur de la bande interdite E_g . Il est ensuite possible d'en déduire la position énergétique du minimum de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi E_{BC} par le calcul suivant :

$$E_{BC} = E_{BV} + E_g \quad (\text{Eq. 2-18})$$

La méthode utilisée dans cette thèse pour déterminer la position du haut de la BV s'appuie sur des mesures XPS. La figure 2.23 représente les spectres XPS de BV correspondant aux échantillons (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S) étudiés précédemment. Considérant que le taux de zinc est le même dans les deux couches, les spectres ont été normalisés en intensité sur le pic du Zn 3d. La valeur du maximum de la BV s'obtient par extrapolation à 0 de la partie linéaire du signal. Bien que les valeurs absolues dépendent des conditions de mesures, les valeurs relatives peuvent être considérées comme pertinentes, les échantillons ayant été analysés dans les mêmes conditions expérimentales. **On remarque alors que quel que soit le procédé de synthèse utilisé, les deux couches possèdent des BV quasi-identiques malgré la différence de composition.** D'après notre hypothèse concernant la nanostructure des couches, on peut supposer que la BV obtenue correspond bien au volume du matériau, la taille des nanocristallites de ZnS n'excédant pas la profondeur d'analyse par XPS. En revanche, la bande interdite de la couche de (CBD alt.)Zn(O,S) étant supérieure à celle de la couche de (CBD std.)Zn(O,S), on retrouve une légère différence au niveau des minima des bandes de conduction visibles sur le schéma de bande représenté en figure 2.23. Si l'on considère la composition des couches, ce résultat provient du fait qu'elles sont toutes deux majoritairement de type ZnS, les états du soufre définissant le maximum de la BV [PERSSON 2006].

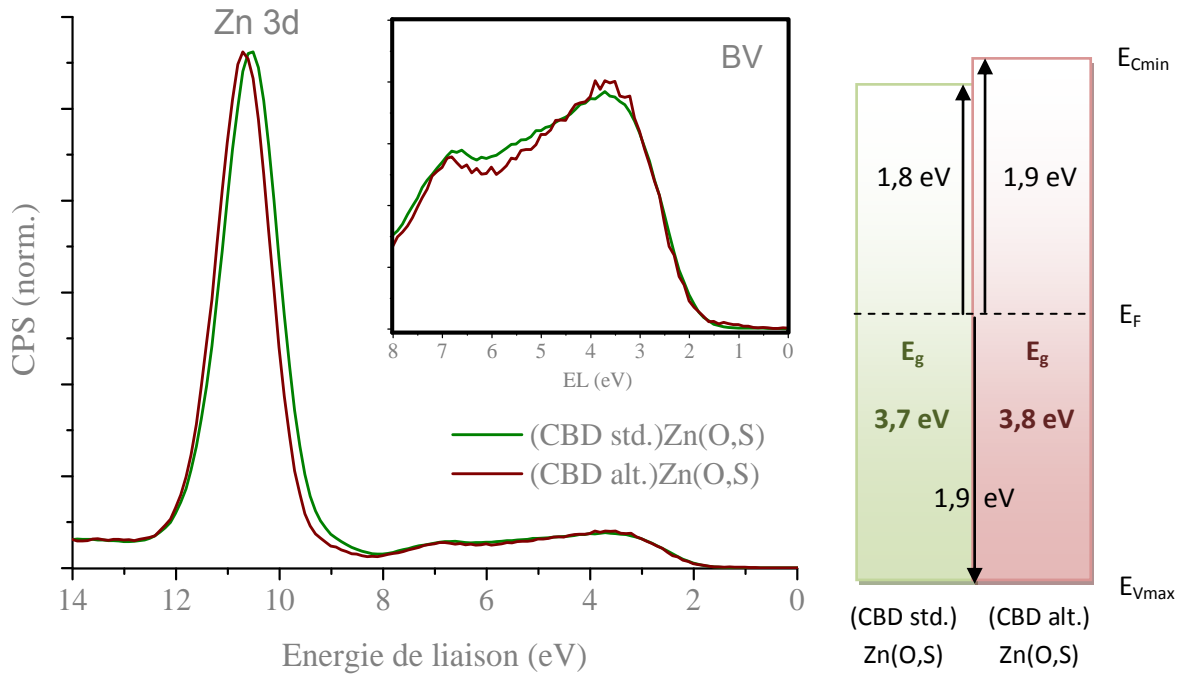


Figure 2.23. Spectres XPS correspondant aux bandes de valence des échantillons (CBD std.) et (CBD alt.)Zn(O,S).

D'après ces résultats, on pourrait supposer une discontinuité à l'interface absorbeur/couche tampon sur la bande de conduction légèrement plus élevée ($\sim 0,1$ eV) dans le cas d'une couche tampon (CBD)Zn(O,S) déposée par la voie alternative. Il est également intéressant de noter que d'après le schéma de bande, ces deux matériaux s'avèrent être des semi-conducteurs de type intrinsèque (ou très faiblement dopés n). Ce caractère intrinsèque pourrait expliquer la difficulté d'obtenir une mesure de résistivité des couches par la méthode quatre pointes, les valeurs sortant de la gamme mesurable.

II.A.4. Conclusion partielle

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, qu'ils concernent les caractéristiques optiques ou la composition des couches de Zn(O,S) déposées selon la méthode alternative, semblent confirmer le modèle selon lequel le peroxyde d'hydrogène activerait la désulfuration de la thiourée. Il a été démontré que le protocole avec additif permettait la formation de couches de type Zn(O,OH,S) de propriétés structurales comparables à celles de la couche synthétisée selon le protocole standard, malgré la diminution considérable du temps de dépôt nécessaire à la synthèse des couches. L'accélération de la formation d'ions S^{2-} dans le milieu réactionnel due à la présence de l'additif augmenterait la teneur en soufre de la couche et accélérerait l'ensemble des mécanismes de croissance : mécanisme ionique (dont résulteraient les quelques monocouches épitaxiées à l'interface avec le CIGSe observées en MET), puis mécanisme de croissance à partir de nano-agrégats formés dans le bain (d'après la corrélation établie entre la structure du précipité formé dans le bain et celle du matériau déposé sur le substrat). La formation des couches (CBD)Zn(O,S) s'effectuerait donc selon une succession de mécanismes de croissance prédominants (par ions puis par agrégats) et les taux d'azote et de carbone analysés dans les couches, bien que très faibles, montrent qu'il est difficile d'exclure les mécanismes de croissance complexes. Malgré le fait qu'il n'y ait pas de changement de structure à l'interface absorbeur/couche tampon, l'utilisation d'un oxydant puissant pourrait cependant dégrader les propriétés électriques du CIGSe et avoir des conséquences sur la qualité de l'hétérojonction p-n (apparition de centres de recombinaisons), même si les images MET ne font pas état d'une détérioration de la surface du CIGSe lors de l'emploi de peroxyde d'hydrogène dans le bain. La conservation des propriétés électriques des cellules réalisées avec couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S) sera étudiée au chapitre III.

II.B. Couches minces $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ synthétisées par voie physique

II.B.1. Synthèse de couches minces $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ par co-pulvérisation cathodique

Dans ce sous-chapitre, les principaux résultats de l'étude sur les propriétés structurales et optiques de la couche tampon d'oxysulfure de zinc déposée par co-pulvérisation cathodique (noté (PVD)Zn(O,S)) sont présentés. Les questions auxquelles ces travaux ont pour objectif de répondre, qui seront les thèmes des deux prochaines parties, sont les suivantes :

- est-il possible de synthétiser des couches de propriétés comparables à celles déposées par CBD?
- quelle est l'influence du taux de soufre incorporé sur l'ensemble des propriétés du Zn(O,S) synthétisé par PVD?

La **pulvérisation cathodique** est un procédé de dépôt sous vide faisant partie de la famille des procédés de dépôt par voie physique et permettant un contrôle fin des caractéristiques des couches déposées. Le principe de cette technique de dépôt repose sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz généralement neutre tel que l'argon. Les ions Ar^+ présents dans le plasma sont attirés vers la cathode avec une énergie qui augmente avec la différence entre le potentiel du plasma et le potentiel appliqué à la cathode, qui devient alors une cible pour les ions qui la bombardent. Par transfert d'énergie de ces ions aux éléments composant la surface de la cible, ces derniers sont éjectés en général sous forme de particules neutres et diffusent dans toute l'enceinte sous vide. Une partie de ces particules se condense sur le substrat et participe alors à la croissance de la couche. Dans cette étude, deux cibles sous forme de céramiques frittées (l'une de ZnO, l'autre de ZnS, de diamètres de 203 mm chacune) sont utilisées. L'usage de cibles isolantes oblige l'emploi d'une polarisation alternative afin d'éviter que les cibles ne se chargent sous l'effet du bombardement. Un courant de polarisation modulé à une radiofréquence (RF) de 13,56 MHz pallie ce problème d'accumulation de charge. Dans le cas de cibles multiéléments, la composition de la couche déposée devient la même que celle de la cible après un temps caractéristique dépendant des rendements de pulvérisation des éléments composant la cible. C'est notamment pour cette raison de pulvérisation préférentielle que la cible de ZnO doit être « rechargée » avant chaque dépôt en oxygène, élément connu comme ayant un fort rendement de pulvérisation. Cette étape s'effectue à partir d'un plasma réactif à base d'un mélange Ar/O_2 .

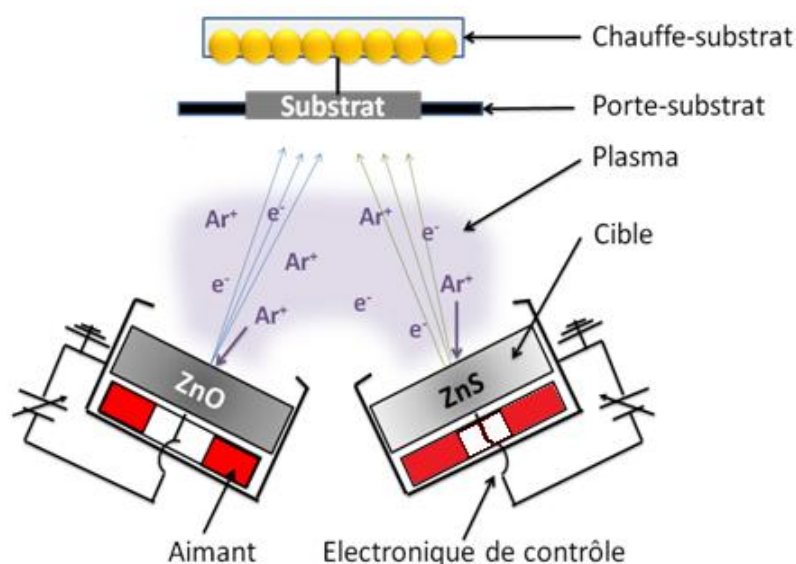


Figure 2.24. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par co-pulvérisation cathodique de couches minces Zn(O,S).

Le schéma du dispositif utilisé est représenté en figure 2.24. **En jouant sur les puissances appliquées sur des deux cibles de ZnS et de ZnO, on s'attend à pouvoir ajuster la composition des couches de Zn(O,S).** Les deux cibles ont été inclinées de façon à diriger la zone de pulvérisation maximale vers le centre du substrat. Un porte-substrat mobile permet au moment du dépôt de déplacer le substrat vers les cibles. Le dispositif est équipé d'un chauffe-substrat, pouvant se fixer avec le porte-substrat afin de permettre un déplacement synchronisé de l'ensemble vers la position de dépôt. Les substrats sont dans un premier temps portés à une température de 200 °C (contrôlée avec un thermocouple en contact au « dos » des substrats, côté lampes). Une tension est ensuite appliquée sur chacune des cibles sous flux d'argon afin d'amorcer le plasma. Dans cette étude, la teneur en soufre z des couches minces déposées sera contrôlée en changeant la puissance appliquée sur la cible de ZnO, celle appliquée sur celle de ZnS étant fixe ($P_{\text{ZnS}} = 45 \text{ W}$). Le tableau 2.4 résume les conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des échantillons ayant permis l'étude de l'impact du taux de soufre des couches (PVD)Zn(O,S) sur leurs propriétés physiques. Un des inconvénients de la pulvérisation cathodique pour le dépôt de couches tampon pouvant être d'endommager la surface de l'absorbeur lors du dépôt, il a été choisi de travailler avec des vitesses de dépôt les plus faibles possibles (*i.e.* des tensions appliquées sur les cibles les plus faibles possibles, à la limite de l'extinction du plasma) pour une pression de dépôt donnée ($P = 7.10^{-4} \text{ mbar}$) contrôlée en adaptant le flux d'Ar. Les substrats sont ensuite déplacés vers les cibles pour le dépôt. Une fois le dépôt terminé, les substrats refroidis sont

sortis de l'enceinte. La cible de ZnO est ensuite rechargée en oxygène sous plasma Ar/O₂ (proportion Ar/O₂: 80/20, P = 7.10⁻⁴ mbar, P_{ZnO} = 100 W) pendant 30 minutes.

<i>Echantillon</i>	<i>(PVD)-1</i>	<i>(PVD)-2</i>	<i>(PVD)-3</i>	<i>(PVD)-4</i>	<i>(PVD)-5</i>	<i>(PVD)-6</i>
P_{ZnS} (W)	45	45	45	45	45	45
P_{ZnO} (W)	-	20	30	45	90	120
Avec P_{dépôt} = 7.10⁻⁴ mbar/ T_{substrat} = 200 °C/ Substrats : verre, Si, quartz						

Tableau 2.4. Conditions expérimentales utilisées lors de l'étude de l'impact du taux de soufre sur les propriétés des couches (PVD)Zn(O,S).

Les dépôts (PVD)(1-6) ont été réalisés sur différents substrats simultanément (quartz (0001), silicium, verre sodé) afin de caractériser les différentes propriétés des couches minces déposées pour une épaisseur équivalente ($e \sim 200$ nm, mesurée par profilométrie). Les compositions des couches déposées sur silicium ont été estimées par EDX et XPS. Les analyses XPS ont également permis d'observer l'évolution de la bande de valence en fonction du taux de soufre dans les couches. L'évolution de la largeur de la bande interdite a été déterminée par des mesures d'absorption optique UV-visible sur quartz et reliée à l'évolution de la structure cristallographique des échantillons déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, la microstructure et la morphologie d'une couche (PVD)Zn(O,S) déposée sur CIGSe, pour une composition chimique proche de celle obtenue par CBD, ont été observées par MET et MEB, afin d'évaluer l'impact de la technique de dépôt sur les propriétés des couches et sur la nature de l'interface avec l'absorbeur.

II.B.2. Impact de la teneur en soufre sur les propriétés des couches (PVD)Zn(O,S)

❖ Composition des échantillons (PVD)Zn(O,S)(1-6)

La figure 2.25 représente l'évolution de la teneur en soufre des couches minces (PVD)ZnO_{1-z}S_z déterminée par EDX et XPS en fonction de la puissance appliquée sur la cible de ZnO. Ces mesures ont été effectuées sur les couches déposées sur silicium afin d'éviter en EDX tout recouvrement des pics des éléments correspondant à ceux de la couche par ceux correspondants aux éléments du substrat. L'oxyde natif en surface des substrats de silicium n'ayant pas été éliminé avant dépôt et la concentration en oxygène étant de manière générale difficile à évaluer précisément, on considérera que la couche de ZnO_{1-z}S_z comporte 50 % de

Zn et on déterminera le ratio z par le rapport S/Zn (hypothèse confirmée dans la littérature [MEYER 2004, TAKABAYASHI 1986]). Les mesures EDX ont été réalisées à une tension d'accélération de 7 keV, les couches analysées étant peu épaisses. Par XPS, le calcul du taux de soufre en surface de la couche a été réalisé à partir des pics S 2p et Zn 2p_{3/2}. **Dans la gamme étudiée, on note que la composition moyenne des couches peut être facilement contrôlée par la tension appliquée sur la cible de ZnO.** Les mesures XPS confirment la tendance observée par EDX, bien que l'analyse soit faite en surface des couches, ce qui peut expliquer entre autre les différences apparentes de composition pour un même dépôt.

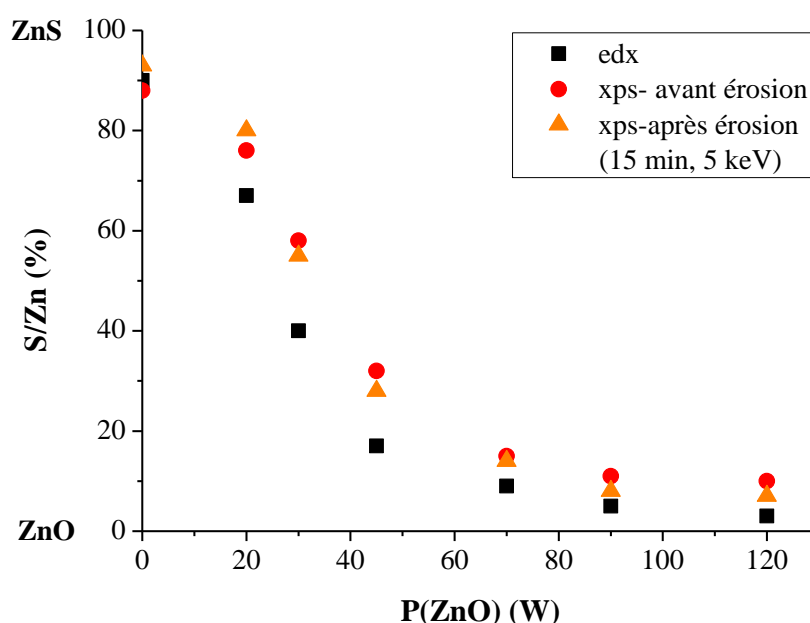


Figure 2.25. Evolution de la composition des couches de $\text{ZnO}_{1-z}\text{S}_z$ en fonction de la puissance appliquée sur la cible de ZnO (pour $P(\text{ZnS}) = 45 \text{ W}$).

L'analyse XPS de ces échantillons a également permis d'observer l'évolution des états chimiques des différents éléments présents dans les couches lorsque le taux de soufre incorporé varie. Les spectres présentés en figure 2.26 permettent d'évaluer l'impact du taux de soufre sur les états chimiques du zinc et de l'oxygène avant érosion. Les spectres ont été calés en énergie par rapport au pic C 1s (284,7 eV).

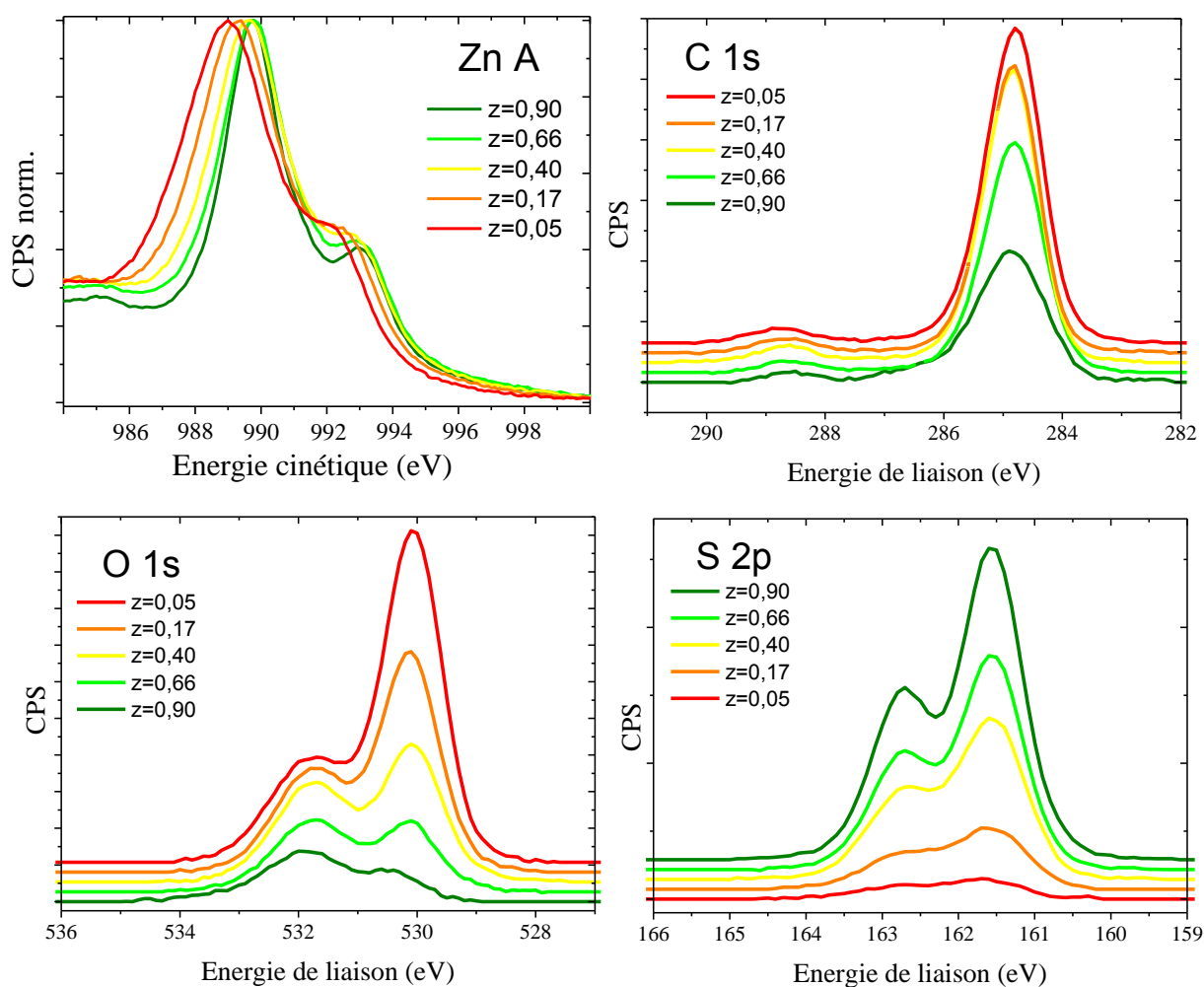


Figure 2.26. Evolution des pics Zn A, O 1s, C 1s et S 2p en fonction du taux de soufre incorporé dans les couches (PVD)Zn(O,S) (avec $z = [\text{S}]/[\text{Zn}]$).

L'augmentation progressive du taux de soufre dans les couches se traduit par :

- une évolution de la structure du signal Auger Zn $\text{L}_{3}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ ainsi qu'un déplacement vers les hautes énergies cinétiques de ce pic ; les signaux XPS du Zn sont au contraire déplacés vers les hautes énergies de liaisons et voient leur largeur à mi-hauteur diminuer avec l'incorporation de soufre ; ces changements proviennent de la modification progressive de la structure du composé due au changement de composition;

- sur les pics O 1s, une augmentation de la proportion d'hydroxyde (contribution vers 531,7 eV) par rapport à celle d'oxyde ($\sim 530,2$ eV) au fur et à mesure que z augmente, puisqu'il y a moins d'oxygène au sein de la couche ; après un décapage (15 minutes, 5 keV), on remarque que la majeure partie des hydroxydes a été éliminée (voir figure 2.27) alors que les pics XPS du Zn ne sont pas modifiés, ce qui suppose que ces hydroxydes sont seulement adsorbés en surface et proviennent de la contamination de surface des échantillons durant

l'exposition à l'air ; la différence d'intensité de la contribution des hydroxydes proviendrait de la chronologie selon laquelle les échantillons ont été réalisés (du plus pauvre au plus riche en soufre) ;

- une diminution du carbone de pollution présent sur les échantillons, également dû à l'ordre selon lequel les échantillons ont été préparés ; l'analyse après érosion des différents échantillons révèle là aussi une nette diminution de l'ensemble des signaux C 1s, montrant que le carbone détecté provient de la pollution de la surface des couches.

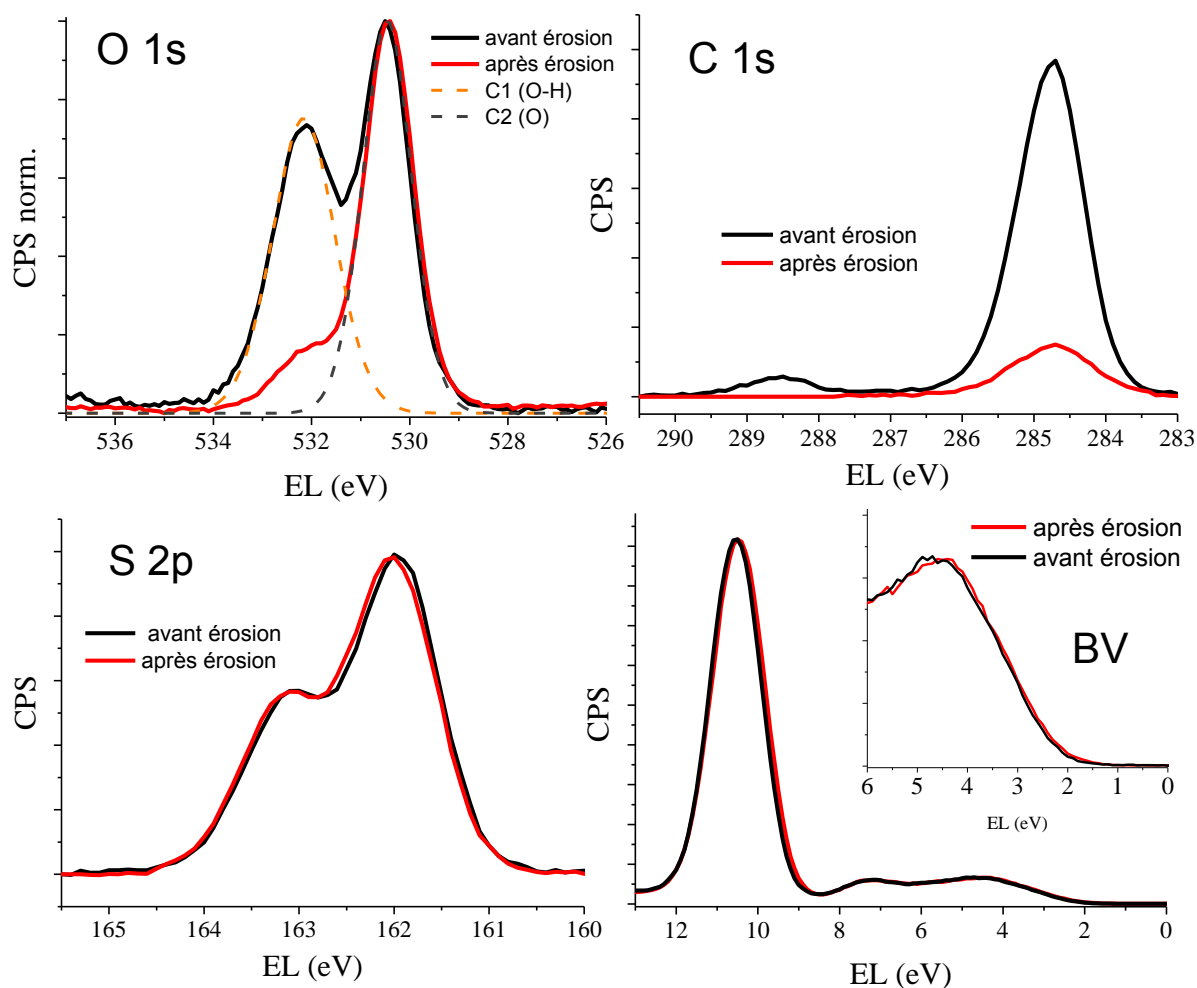


Figure 2.27. Spectres de zone XPS avant et après érosion: exemple de l'échantillon (PVD-3)Zn(O,S).

La disposition des cibles par rapport au substrat implique la présence d'un gradient de composition longitudinal. Ce gradient a été évalué par EDX sur un échantillon de longueur de 75 mm (correspondant à la longueur standard des couches minces CIGSe synthétisées au laboratoire) et pour des conditions de dépôt similaires à l'échantillon (PVD)⁴. Les résultats de ces mesures ont été reportés dans le graphe ci-dessous (figure 2.28). On observe un fort gradient en soufre, faisant varier le rapport en soufre de l'échantillon

d'environ 5 % à 35 %. Ce gradient, attribué à la géométrie du dispositif expérimental, pourrait être facilement diminué en optimisant les positions et tailles des cibles pour un substrat donné. Pour la synthèse de cellules solaires à couche tampon (PVD)Zn(O,S) au laboratoire, ce gradient ne devrait pas avoir d'impact considérable au sein d'une même cellule (de dimension $1 \times 0,5 \text{ cm}^2$), mais devra être considéré lors de l'analyse de séries de cellules alignées réalisées sur un même absorbeur.

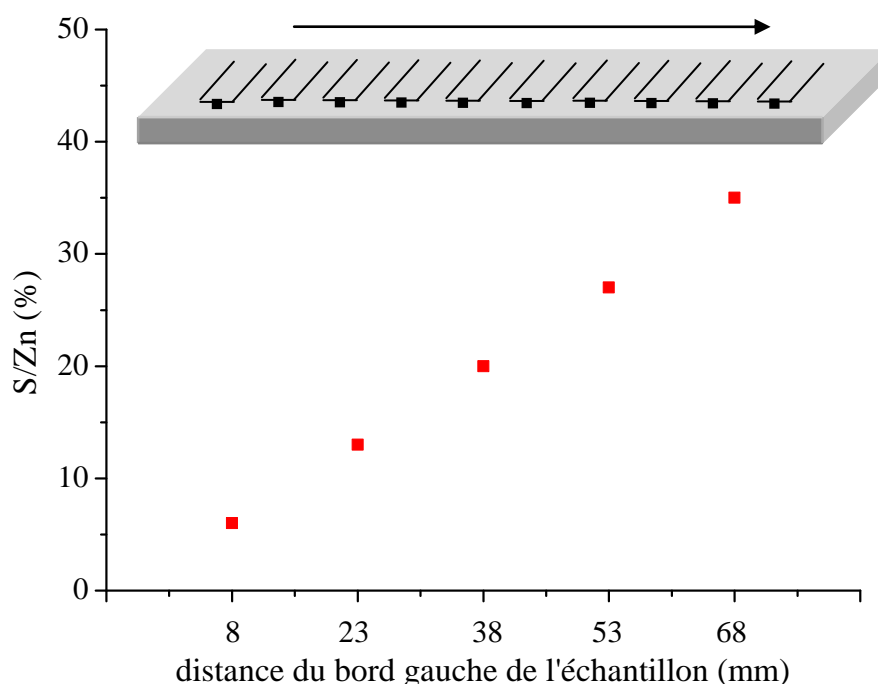


Figure 2.28. Gradient de composition longitudinal sur un même échantillon mesuré par EDX.

❖ Propriétés cristallographiques

Au cours de cette étude, nous avons observé que les structures cristallographiques des couches minces (PVD)Zn(O,S) déposées sur verre ou sur quartz ne présentent pas de différences (ou attribuées au gradient de composition). Les mesures présentées seront celles effectuées sur quartz (donc à une position donnée). La figure 2.29 représente les diagrammes DRX des échantillons (PVD)(1-6) focalisés sur les seules raies visibles (hors la raie (112) ($2\theta = 50,1^\circ$) du quartz qui a permis de caler les diagrammes en position). Pour une teneur en soufre très faible (échantillons (PVD)(5,6)), les couches synthétisées présentent une structure proche de celle du ZnO cristallisé sous forme würtzite (structure hexagonale), avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) (voir référence JCPDS en annexe I). **L'augmentation progressive de la teneur en soufre provoque un déplacement du pic (002) vers les petits angles.** D'après la littérature, le ZnS cristallin pur peut être cristallisé sous deux formes distinctes: les structures würtzite (hexagonale) ou sphalérite (cubique). La

coïncidence des pics de diffraction principaux pour chacune des deux phases (hexagonale : (002) à $28,49^\circ$, cubique : (111) à $28,53^\circ$, voir annexe I) rend difficile leur caractérisation. Quelque soit la structure considérée, on observe l'évolution progressive de la position du pic en fonction du taux de soufre, ce qui suppose une conservation de la structure cristalline (celle du ZnO pur jusqu'à 50 % de soufre, celle du ZnS pur jusqu'à 50 % d'oxygène) par substitution des atomes d'oxygène par ceux de soufre. Le rayon ionique de l'oxygène ($1,32 \text{ \AA}$) étant inférieur à celui du soufre ($1,74 \text{ \AA}$), une distorsion de maille a alors lieu, entraînant le déplacement de la position du maximum du pic (002).

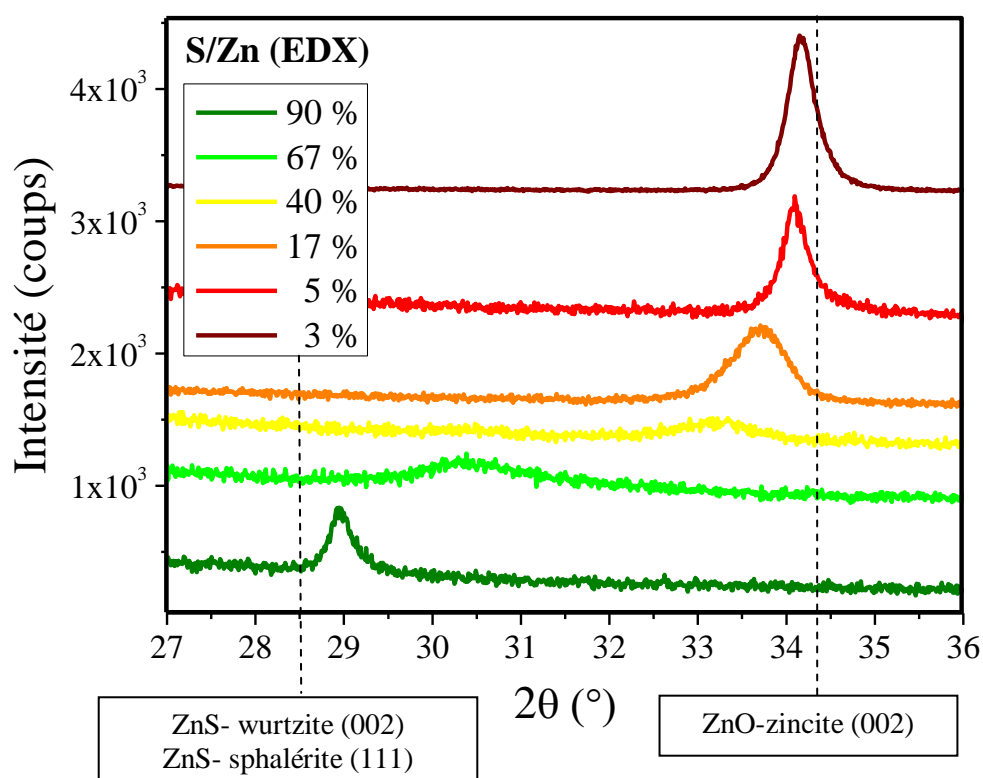


Figure 2.29. Diagrammes DRX focalisés sur la raie principale pour les différents dépôts (PVD)(1-6).

On note également un élargissement progressif des pics pour une composition proche de 50 % en soufre ; au-delà de cette composition, on observe que l'ajout du soufre entraîne une réduction progressive de la largeur des pics. On passe donc par une phase quasiment amorphe pour les compositions intermédiaires, caractérisée par une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics, qui pourrait être due elle aussi à l'importante différence de paramètres de mailles entre les structures ZnO et ZnS wurtzite (désaccord de paramètres de maille de 16 %). Ces observations seraient de plus cohérentes avec les études sur poudre menées au

laboratoire, qui ont montré la difficulté d'obtenir une phase $\text{ZnO}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ cristallisée et stable thermodynamiquement [CHOUBRAC-GUIGNARD 2010].

L'évolution de la taille estimée des cristallites t en fonction de la teneur en soufre de la couche est représentée en figure 2.30. Sur cette figure, les mesures faites sur quartz (carrés noirs) et sur verre (points rouges) ont été reportées, en tenant compte du gradient de composition. Elle a été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM des pics et de leur position 2θ , d'après la formule de Scherrer :

$$t = k\lambda / \text{FWHM} \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Eq. 2-18})$$

avec λ la longueur d'onde de l'onde incidente ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et k un facteur correctif ($k = 0,89$). Cette évolution coïncide bien avec celle de la structure puisqu'on observe **une taille de cristallites minimale pour un taux de soufre aux environs de 50 %**.

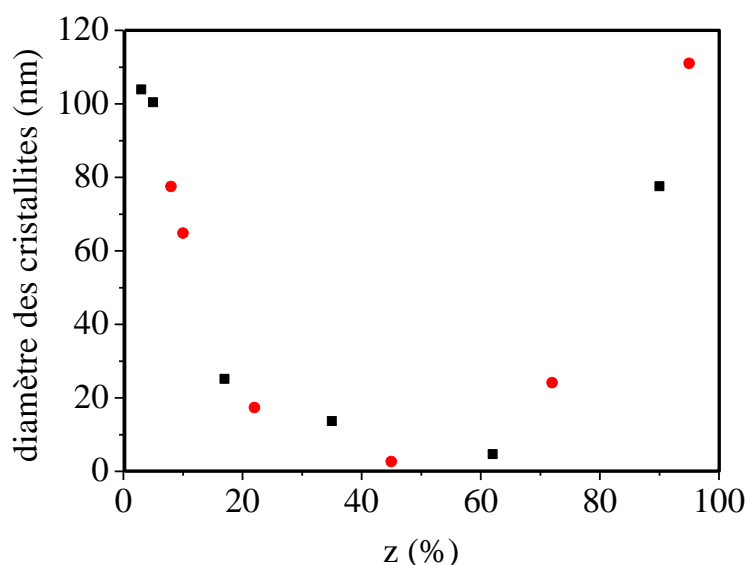


Figure 2.30. Evolution en fonction du taux de soufre de la taille des cristallites estimée d'après l'équation de Scherrer.

❖ Propriétés optiques

La transparence de la couche tampon, déterminée par la largeur de sa bande interdite, est un des critères principaux à respecter dans la recherche de composés alternatifs au CdS. Comme nous l'avons déjà vu précédemment dans le cas des couches minces (CBD)Zn(O,S), la mesure du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente permet la détermination de la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur par

le tracé de $(\alpha E)^2$ (dans le cas des bandes interdites directes) ou $(\alpha E)^{1/2}$ (pour les bandes interdites indirectes et les matériaux amorphes) en fonction de E puis extrapolation à 0. Le coefficient d'absorption optique des différents échantillons (PVD)(1-6) synthétisés sur quartz est déterminé à partir de mesures de réflexion spéculaire et de transmission UV-visible.

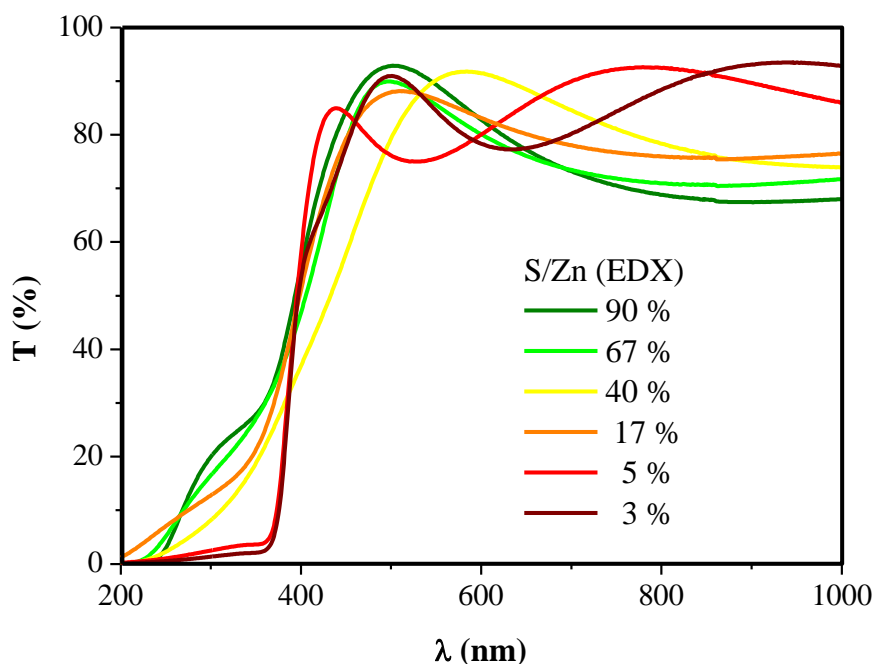


Figure 2.31. Mesures de transmission pour les échantillons (PVD)Zn(O,S) à différents taux de soufre.

Quel que soit le taux de soufre utilisé, les couches minces de (PVD)Zn(O,S) laissent passer environ 90 % du spectre incident dans la zone des longueurs d'onde supérieure à 400 nm (voir figure 2.31) et présentent donc une plus grande transparence que les couches synthétisées par CBD. Cependant, comme dans le cas de la CBD, les couches de composition intermédiaire montrent des états additionnels vers 300 nm, rendant la définition de la bande interdite non triviale. A noter que des états additionnels sont également présents dans le cas du CdS (voir figure 2.32). Ces états peuvent provenir de la perturbation de la densité d'états qui découle de la substitution de l'oxygène par le soufre dans la matrice du ZnO. Une autre hypothèse serait qu'ils proviennent de la structure des couches de Zn(O,S) aux compositions intermédiaires, qui pourrait être démixées en une matrice cristalline et des zones localisées plus amorphes. Dans ce cas, la largeur de la bande interdite de chacune des couches devrait donc être déterminée à partir d'une combinaison de deux facteurs, l'un correspondant à la contribution de la bande interdite directe de la matrice et l'autre à l'expression de T_{auc} . Une

autre technique de détermination de la bande interdite a été employée pour des raisons de simplicité, qui utilise directement la valeur du coefficient d'absorption. En effet, à partir d'une valeur proche de la largeur de la bande interdite, ce coefficient présente une valeur seuil aux alentours de $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. On parle ainsi de seuil d'absorption optique, qui pourra être considéré comme la largeur de la bande interdite du matériau.

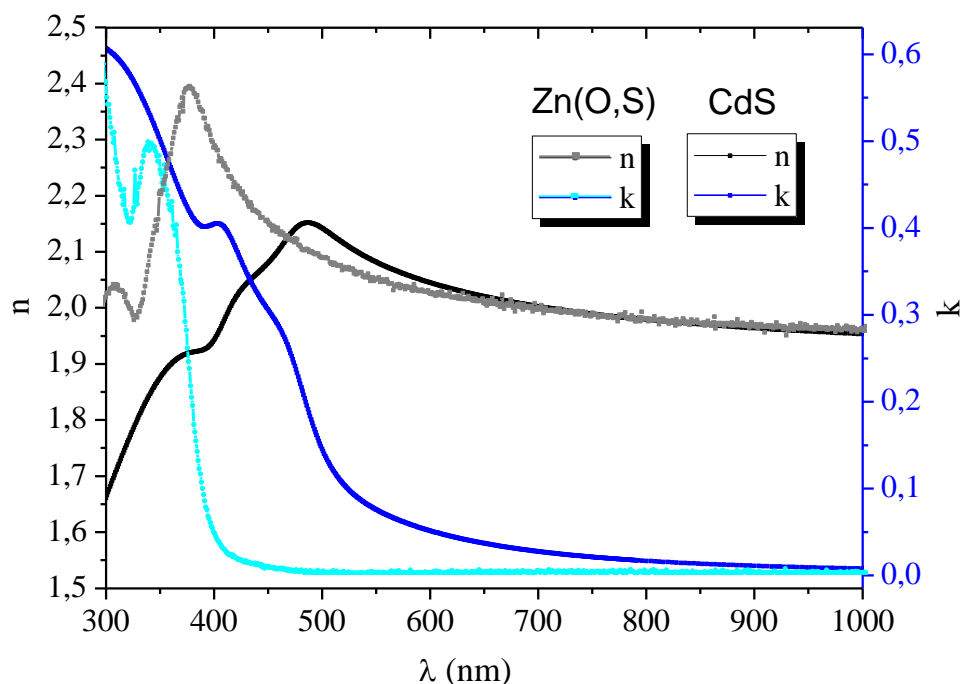


Figure 2.32. Comparaison de l'évolution des coefficients optiques n et k provenant de couches minces CdS ou Zn(O,S) en fonction de λ .

La figure 2.33 reprend les largeurs de bande interdite déterminées d'après la valeur de l'énergie pour $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour les taux de soufre obtenus par XPS et EDX. La courbe théorique définie par Meyer *et al* d'évolution de la bande interdite en fonction du taux de soufre a été ajoutée pour comparaison (paramètre de courbure $b \sim 3,0$) [MEYER 2004]. **Les mesures faites suivent la même évolution que la courbe théorique, avec un minimum de 2,65 eV aux alentours de 50 % de soufre** (légèrement sous-estimé par EDX et surestimé par XPS). Cette évolution correspondant à celle de la taille des cristallites du Zn(O,S) en fonction du taux de soufre, on peut supposer que le changement de structure cristalline est en partie responsable des différences observées en terme de propriétés optiques. On remarque d'autre part que les largeurs de bande interdite obtenues sont minimisées d'environ -0,1 eV par rapport aux valeurs expérimentales obtenues dans la littérature, sans doute dues à la différence entre les techniques d'extraction des bandes interdites utilisées.

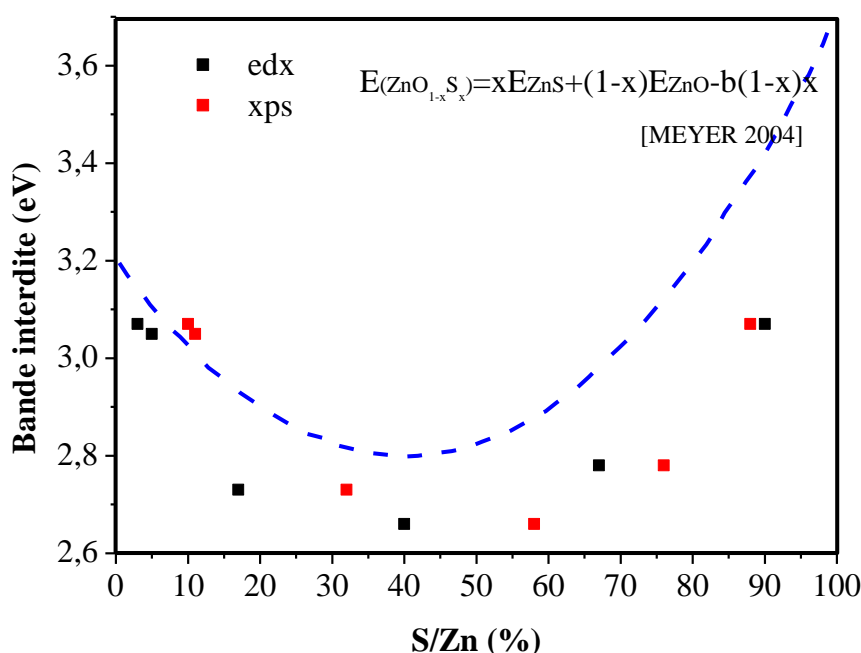


Figure 2.33. Largeur de bande interdite du (PVD)Zn(O,S) en fonction du rapport S/Zn.

❖ Structure de bande

L'étude de l'évolution de la structure de bande du (PVD)Zn(O,S) en fonction du taux de soufre doit nous permettre d'estimer la composition idéale permettant d'obtenir une couche tampon adaptée à la structure de bande de l'absorbeur CIGSe standard. Comme pour la détermination de la structure de bande du (CBD)Zn(O,S), celles des différentes couches (PVD)(1-6) ont été évaluées à partir des maxima de BV mesurées par XPS et des largeurs de bandes interdites déterminées précédemment.

Les spectres des BV des couches minces (PVD)(1-6) ainsi que celle d'une référence ZnO sont présentés en figure 2.34. Ces BV proviennent d'échantillons avant érosion, la contribution des contaminations de surface (type carbone et hydroxyde adsorbé) ne posant pas de problèmes puisque se situant à environ 5 eV du haut de la BV. Cette observation a par ailleurs été confirmée par des mesures de BV après érosion, identiques à celles acquises avant décapage. Les différentes couches ayant le même taux de zinc, les BV ont été normalisées en intensité par rapport au pic XPS du Zn 3d. **Le haut de la BV se décale vers les faibles énergies de liaisons avec l'augmentation du taux de soufre**, jusqu'à atteindre un pallier pour une composition proche de 50 % en soufre vers 2,0 eV. Cette observation suggère que :

- jusqu'à un taux de soufre de 50 %, la diminution progressive de la largeur de la bande interdite du matériau serait due à une perturbation des niveaux du haut de la BV;

- pour un taux de soufre supérieur à 50 %, l'augmentation progressive de la largeur de la bande interdite se traduit par une augmentation du minimum de la bande de conduction (la bande de valence étant fixe), qui modifierait par là-même l'affinité électronique du Zn(O,S).

Cette observation serait également cohérente avec celles faites sur l'évolution présumée de la structure cristalline du Zn(O,S) en fonction du taux de soufre incorporé si l'on considère que le haut de la bande de valence est défini essentiellement par les états du soufre et le bas de la bande de conduction par ceux de l'oxygène [PERSSON 2006].

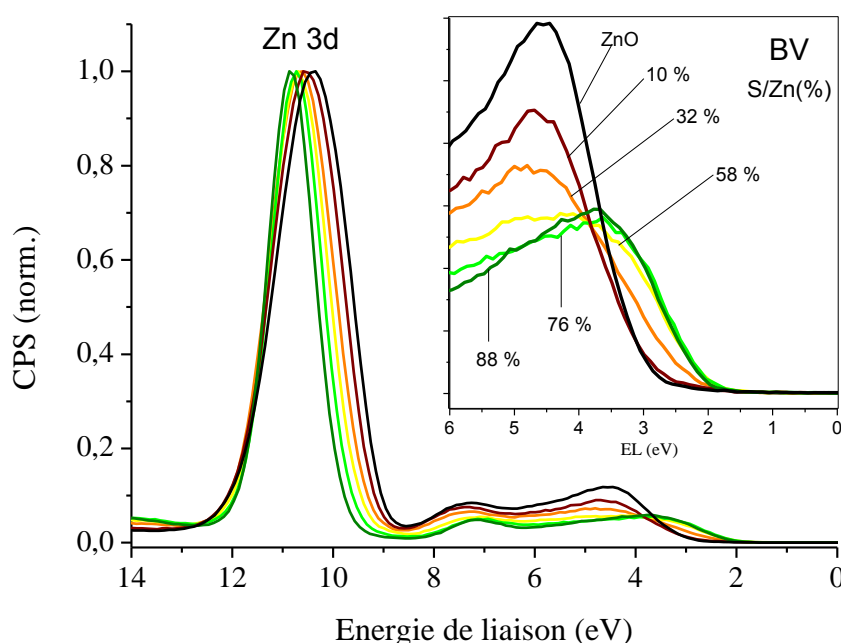


Figure 2.34. Spectres XPS des bandes de valence des échantillons (PVD)Zn(O,S) pour différentes compositions en soufre.

Le tableau 2.5 résume les valeurs de bande interdites obtenues par mesures optiques et celle de maxima de bande de valence déduites des analyses XPS (en prenant comme référence le niveau de Fermi). Les valeurs de minima de bande de conduction présentées ont été déduites à partir de l'équation 2-18. On considérera en première approximation que la composition des couches sur quartz (mesures optiques) et sur silicium (mesures XPS et EDX) sont similaires. L'ensemble de ces valeurs a permis la construction du schéma de l'évolution de la structure de bande du Zn(O,S) en fonction de la composition en soufre, représenté en figure 2.35.

Echantillons	(PVD)-1	(PVD)-2	(PVD)-3	(PVD)-4	(PVD)-5	Ref. ZnO
z (%)	90 %	67 %	40 %	17 %	5 %	0 %
E_g (eV)	3,1	2,8	2,7	2,7	3,1	3,3
E_v max (eV)	-1,9	-2,0	-2,0	-2,2	-2,8	-3,1
E_c min (eV)	1,2	0,8	0,7	0,5	0,3	0,2

Tableau 2.5. Résumé des différents paramètres de structures de bande des échantillons de (PVD)Zn(O,S) étudiés.

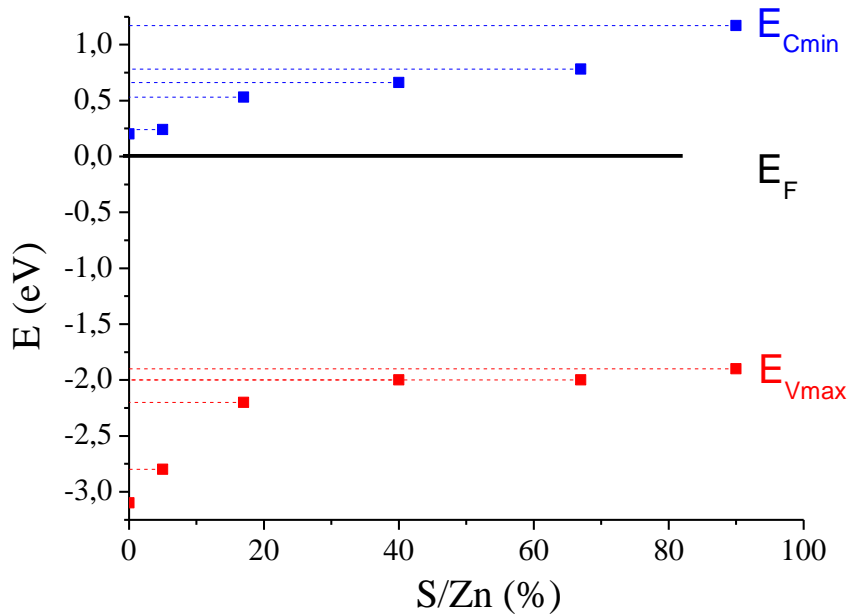


Figure 2.35. Schéma de l'évolution de la structure de bande du (PVD)Zn(O,S) en fonction de la teneur en soufre.

On remarque que le type n du Zn(O,S) diminue avec l'addition de soufre. Les mesures de résistance carrée par méthode quatre pointes sur l'ensemble de ces échantillons confirment le faible dopage de ces couches minces, les valeurs sortant de la gamme de mesure ($R_{\square} > 10^7 \Omega_{\square}$). Le niveau du minima de bande de conduction du Zn(O,S) peut varier théoriquement d'environ 0,2 à 1,2 eV au dessus du niveau de Fermi suivant le taux de soufre incorporé dans la couche. L'ensemble de ces résultats est cohérent avec la littérature sur le Zn(O,S) déposé par voie physique bien que les techniques de dépôt diffèrent (ALD, pulvérisation cathodique du ZnS sous plasma réactif Ar/O₂) [PLATZER-BJORKMAN 2006, MEYER 2004, MARKO 2010].

II.B.3. Caractérisation de couches minces (PVD)Zn(O,S) de teneur en soufre équivalente à celle des couches minces (CBD)Zn(O,S)

Afin de répondre à la deuxième problématique énoncée précédemment concernant la possibilité de synthétiser des couches tampon (PVD)Zn(O,S) de propriétés comparables à celles des couches minces (CBD)Zn(O,S), une étude comparative pour un taux de soufre équivalent à celui contenu dans les couches déposées par voie chimique a été réalisée. Dans cette partie, nous étudierons les propriétés morphologique et microstructurale de couche de type (PVD)Zn(O,S) déposée sur un substrat CIGSe standard.

❖ Composition de la couche de (PVD)Zn(O,S) étudiée

L'homogénéité et la composition de la couche ont été étudiées d'après le profil de composition extrait des analyses XPS faites sous érosion ionique. La figure 2.36 représente le tracé des rapports atomiques [S]/[Zn] et [OH]/[O+OH] de l'échantillon analysé. La couche étudiée possède un profil en soufre proche de celui obtenu sur l'échantillon (CBD std.)Zn(O,S) étudié précédemment. On peut noter l'absence de gradient au sein de la couche. En revanche, **le taux d'hydroxyde contenu dans la couche déposée par co-pulvérisation cathodique est moins important que celui détecté dans les couches synthétisées par bain chimique**, le dépôt étant fait sous vide. Les hydroxydes restant après érosion peuvent provenir du vide résiduel dans la chambre de dépôt ou de l'enterrement des hydroxydes dans la couche causé par le bombardement ionique inhérent à la technique de caractérisation utilisée. On observe également des traces de Na en surface de la couche de (PVD)Zn(O,S) étudiée, probablement sous forme de carbonate de sodium, non détectées dans le volume de la couche après érosion. Ce sodium en surface provient de la diffusion de celui contenu dans le CIGSe, la synthèse de la couche mince de Zn(O,S) étant réalisée à haute température (200 °C). La présence de cette impureté à l'interface entre la couche tampon et la couche fenêtre pouvant former un centre de recombinaison potentiel, la surface de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) pourra être rincée à l'ammoniaque et à l'eau avant le dépôt de la couche fenêtre afin d'éliminer la majeure partie des contaminations de surface. De la même façon, l'élimination du Na accumulé en surface de l'absorbeur par rinçage à l'eau pourra permettre de limiter en partie la diffusion du sodium dans la couche tampon. Cependant, comme dans le cas de l'étude des couches de (CBD)Zn(O,S), les autres phénomènes d'interdiffusion à l'interface

CIGSe/(PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7} sont difficilement étudiables par XPS à cause de la rugosité de l'absorbeur et de l'effet d'enterrement de certains éléments sous l'effet de l'érosion ionique.

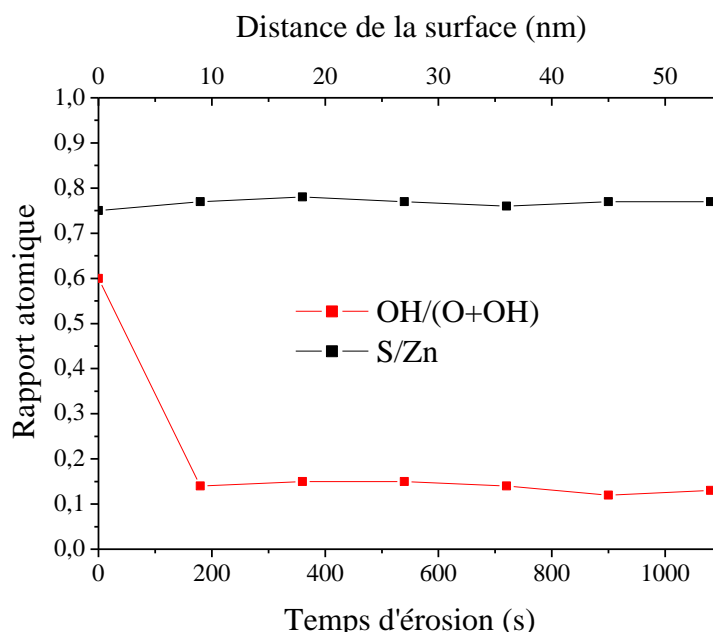


Figure 2.36. Evolution des rapports atomiques pour une couche (PVD)Zn(O,S) de teneur en soufre comparable à une couche (CBD std.)Zn(O,S).

❖ Comparaison des propriétés morphologiques et structurales

Deux couches de type (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7} d'environ 50 nm et 100 nm ont été déposées sur un substrat de CIGSe standard pour étudier leur morphologie et le recouvrement de l'absorbeur par MEB. La vue plain champ de la couche la plus fine présentée en figure 2.37.a révèle une couverture non uniforme de la surface du CIGSe et la présence de crevasses a priori non comblées par la couche mince de Zn(O,S), ce qui peut être imputé à la technique PVD. En revanche, l'image 2.37.b montre que **la couche la plus épaisse recouvre totalement la surface de l'absorbeur**, ce qui peut justifier l'emploi de cette épaisseur dans la littérature lors de l'étude de cellules solaires CIGSe à couche tampon (PVD)Zn(O,S), alors que les couches tampon (CBD)Zn(O,S) de référence sont généralement plus fines [MINEMOTO 2010]. L'image de la tranche correspondant à la couche de 100 nm révèle en revanche que les crevasses présentes aux joints de grains ne semblent pas comblées par la couche mince de (PVD)Zn(O,S), contrairement aux couches (CBD)Zn(O,S). On peut également voir que la couche déposée par PVD présente une structure polycristalline formée de grains colonnaires. Comparées aux couches déposées par CBD, il semble que les couches déposées par PVD soient plus denses et mieux cristallisées.

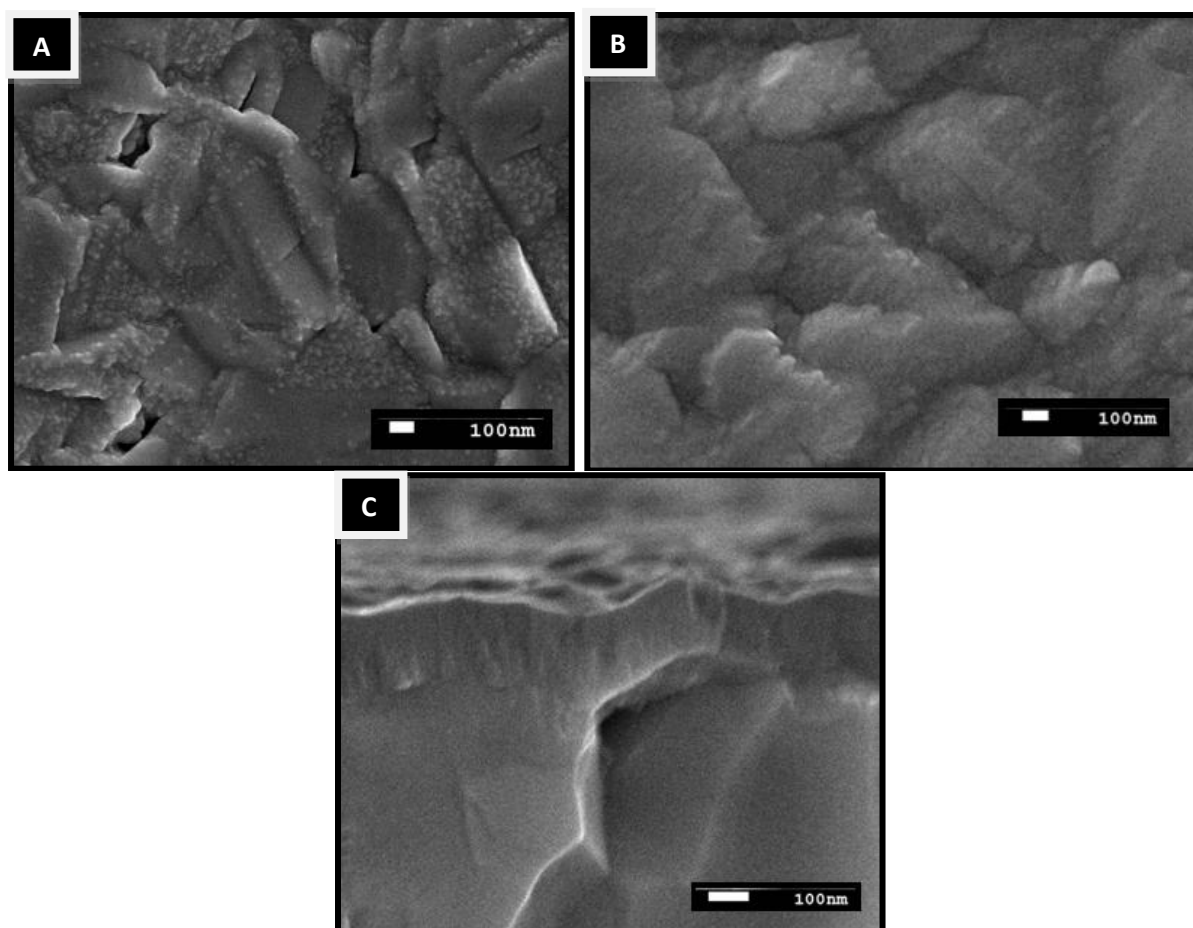


Figure 2.37. Images MEB de couches minces (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7} déposées sur CIGSe pour des épaisseurs d'environ 50 nm (a) et 100 nm (b, c).

Faute de temps, nous n'avons pas pu analyser au TEM la microstructure de ces couches (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}. Cependant, une première étude a pu être faite pour une couche (PVD)ZnO_{0,7}S_{0,3} d'environ 60 nm par analyse MET. Comme on peut le voir sur la figure 2.38.a représentant une image en champ sombre de l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S), **la couche de (PVD)Zn(O,S) possède une structure faite de grains colonnaires, très différente de celle des couches (CBD)Zn(O,S).** La couche semble suivre dans ce cas parfaitement la morphologie de la couche de CIGSe. Mais l'image 2.38.b d'une zone voisine confirme la présence de crevasses plus profondes non comblées par la couche de Zn(O,S). On peut d'hors-et-déjà supposer que la rugosité de l'absorbeur aura un impact non négligeable sur les performances électriques du dispositif. Qui plus est, ces images ne semblent pas faire état d'une quelconque dégradation morphologique de la surface de l'absorbeur par le bombardement ionique subit lors du dépôt de la couche de Zn(O,S) par PVD.

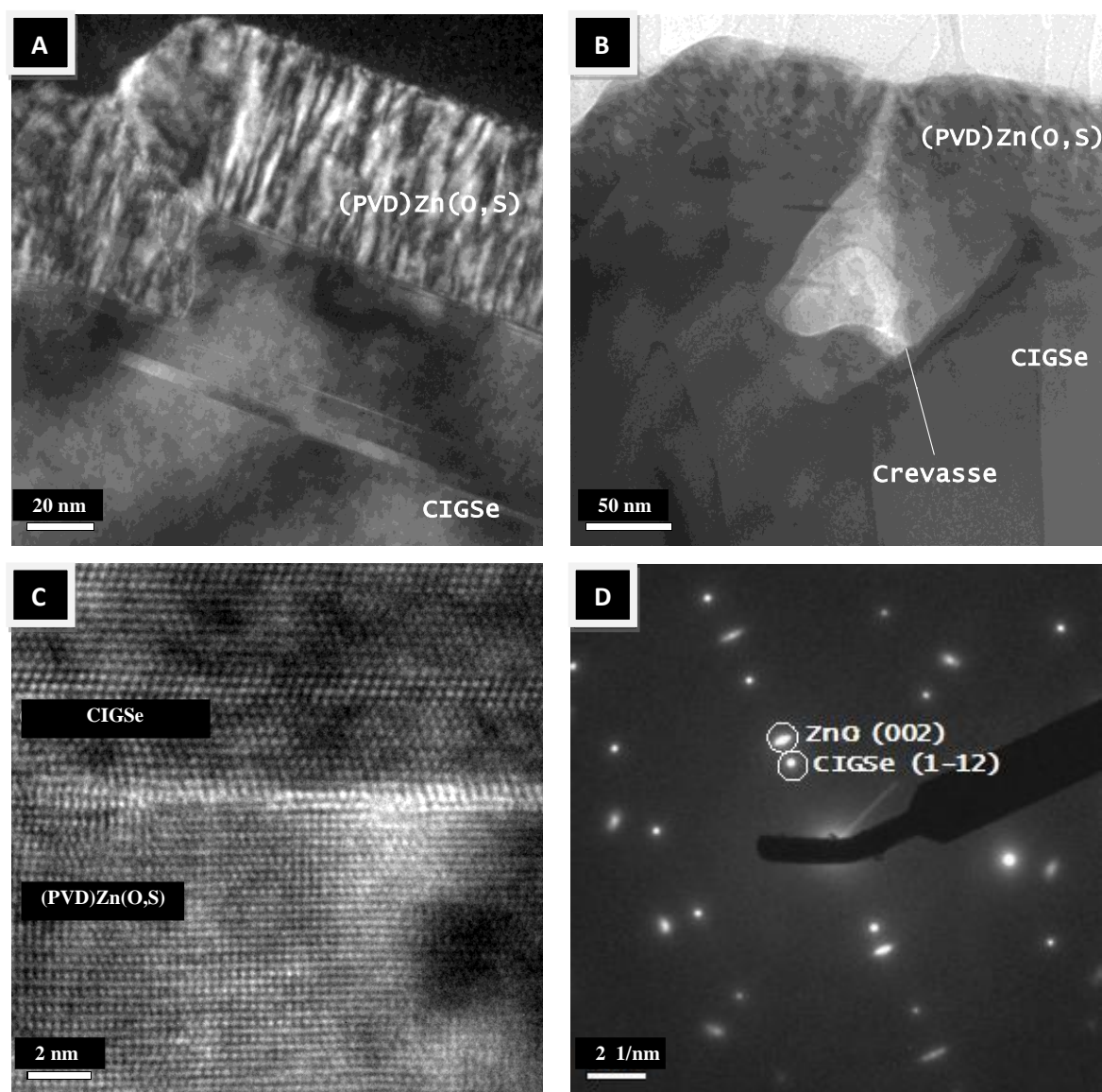


Figure 2.38. *a/ Image MET en champ sombre de l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S); b/ Images MET focalisées sur une crevasse ; c/ Image haute résolution de l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S) ; d/ Clichés de microdiffraction correspondant à l'image 2.38.c.*

La figure 2.38.c présente une image haute résolution de la jonction CIGSe/(PVD)ZnO_{0,7}S_{0,3} faisant apparaître l'organisation atomique dans cette zone. On peut voir un alignement des plans atomiques composant les deux matériaux à l'interface. La figure de diffraction correspondante (2.38.d) montre que ces plans atomiques correspondent à l'orientation (112) du CIGSe, parallèles à 2 % près aux plans du Zn(O,S) selon l'orientation (002) dans la structure wurtzite. On observe également à l'interface la présence d'une à deux monocouches cristallisées de luminosité supérieure aux deux matériaux. On pourrait supposer que ces couches sont formées d'oxydes métalliques en surface de l'absorbeur ; des modélisations sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

II.B.4. Conclusion partielle

L'étude des couches minces (PVD)Zn(O,S) a mis en évidence la possibilité de maîtriser facilement la teneur en soufre des couches via la puissance appliquée sur les cibles de ZnO et ZnS. Ce contrôle de la composition permet la modification de la microstructure (d'amorphe à polycristallin fortement texturé) ainsi que des propriétés optique (bande interdite d'environ 2,6 eV à 3,1 eV) et électrique (semi-conducteur de type n à intrinsèque) de la couche. Cependant, pour une teneur en soufre équivalente à celle des couches (CBD)Zn(O,S), les couches minces synthétisées par co-pulvérisation cathodique possèdent des propriétés matériau relativement différentes de celles déposées par voie chimique, notamment du point de vue des caractéristiques cristallographique et optique. La quantité d'hydroxydes incorporée est également largement inférieure à celle observée dans le cas des couches minces (CBD)Zn(O,S). Ces modifications pourraient avoir une forte influence sur les performances des dispositifs et pourraient expliquer pourquoi, d'après la littérature, il semblerait que la composition optimale dans le cas de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) avoisine les 20 % de teneur en soufre (contre 70 % pour la couche (CBD)Zn(O,S)). D'autre part, il convient de souligner une autre différence majeure entre les deux techniques utilisées non traitées durant cette étude : celle du temps de dépôt. En effet, suivant la composition désirée, le temps nécessaire pour synthétiser une couche tampon (PVD)Zn(O,S) de 100 nm dans nos conditions varie d'une à trois heures. Bien que ce facteur n'ait pas été étudié ici, il aurait été intéressant d'analyser l'impact de la vitesse de dépôt sur les propriétés de la couche et sur l'interface CIGSe/Zn(O,S), afin de déterminer la vitesse maximale de dépôt des couches (PVD)Zn(O,S) permettant de ne pas endommager la surface du CIGSe.

II.C. Discussion

Nous avons pu voir tout au long de ce chapitre que l'étude des propriétés des couches minces Zn(O,S) déposées par voie chimique et par voie physique a mis en évidence la possibilité de synthétiser des couches tampon de propriétés microstructurale, optique et électrique variées. Le tableau 2.5 dresse un résumé des différentes propriétés des couches étudiées dans ce chapitre.

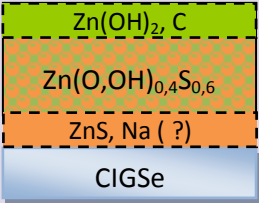
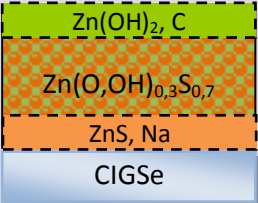
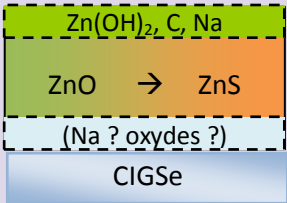
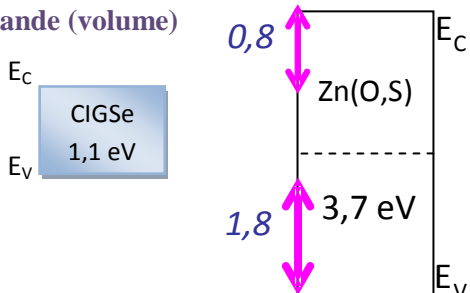
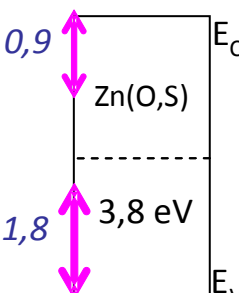
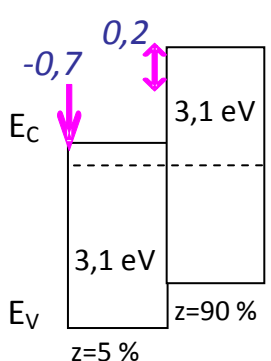
	(CBD std.)Zn(O,S)	(CBD alt.)Zn(O,S)	(PVD)Zn(O,S)
Morphologie	Nanograins sphériques, couche continue pour des épaisseurs ~ 30-50 nm	Nanograins sphériques, couche continue pour des épaisseurs ~ 30-50 nm	ZnS _{0,3} O _{0,7} : Nanograins colonnaires, couverture optimale de l'absorbeur pour e ~ 100 nm
Structure	ZnS épitaxié (~ 3 nm) Nanocristallites ZnS Matrice ZnO/Zn(OH) ₂ amorphe (?)	ZnS épitaxié (~ 3 nm) Nanocristallites ZnS Matrice ZnO/Zn(OH) ₂ amorphe (?)	D'amorphe à polycristallin suivant la composition
Composition			
Structure de bande (volume)			
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> Interface CIGSe/Zn(O,S): bon accord de maille Bon recouvrement Nettoyage du CIGSe in situ 	<ul style="list-style-type: none"> Interface CIGSe/Zn(O,S): bon accord de maille Dépôt rapide Bon recouvrement Nettoyage du CIGSe in situ 	<ul style="list-style-type: none"> Dépôt sous vide Peu d'hydroxydes dans le volume Contrôle du taux de soufre
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> Temps de dépôt long Sensibilité à la contamination de surface Rupture de la chaîne du vide 	<ul style="list-style-type: none"> Sensibilité à la contamination de surface Rupture de la chaîne du vide 	<ul style="list-style-type: none"> Nécessite un absorbeur peu rugueux ou de fortes épaisseurs (> 100 nm) Pollution à l'interface (Na, oxydes ?)

Tableau 2.5. Récapitulatif des résultats obtenus sur la caractérisation des couches minces Zn(O,S) synthétisées durant cette étude.

L'objectif de la synthèse de ces couches étant leur application au sein des cellules solaires à absorbeur CIGSe, le prochain chapitre aura pour objectif l'évaluation des

performances des dispositifs photovoltaïques contenant ces couches tampon alternatives. Les résultats exposés dans ce chapitre permettent d'ores et déjà d'avancer certaines hypothèses quant aux performances électriques des systèmes qui seront étudiés :

1/ En remplaçant tout d'abord le (CBD)CdS par du (CBD std.)Zn(O,S) déposé sur CIGSe standard, on espère obtenir une augmentation des photoélectrons générés à partir des photons de grande énergie et donc un gain au niveau du courant collecté (la largeur de bande interdite du Zn(O,S) synthétisé étant supérieure à celle du CdS) ; en revanche, la structure de bande de la couche tampon Zn(O,S) paraît peu favorable au dispositif (type intrinsèque, minimum de bande de conduction supérieur à celui du CIGSe standard) et on pourrait supposer soit que l'épaisseur de la couche tampon devra être limitée, soit que le matériau devra être photodopé, à moins que la nanostructure des couches ne permette le passage du courant; de plus, la présence d'hydroxydes dans la couche de (CBD std.)Zn(O,S) pourrait impliquer une étape de recuit afin d'améliorer les interfaces formées avec l'absorbeur et la couche fenêtre, comme c'est généralement le cas dans la littérature [NAKADA 2000];

2/ Dans le cas de la comparaison des dispositifs avec couche tampon (CBD)Zn(O,S) déposée avec ou sans additif, on s'attend à obtenir des performances similaires (les propriétés de volume de la couche tampon étant très proches) à condition que l'interface CIGSe/(CBD alt.)Zn(O,S) ne soit pas détériorée par le contact de l'absorbeur avec le peroxyde d'hydrogène ; dans le cas contraire, on peut s'attendre à observer une augmentation des recombinaisons des porteurs de charge à l'interface et donc une chute du Voc ;

3/ La teneur en soufre des couches tampon (PVD)Zn(O,S) ayant un fort impact sur la position du minimum de la bande de conduction et donc sur le CBO à l'interface avec le CIGSe, on s'attend à un changement des mécanismes de transport des électrons photogénérés dans le CIGSe voir un blocage des électrons à cette interface dans le cas d'un CBO trop fort (*i.e.* pour des taux de soufre trop élevés) ; à l'opposé, on peut s'attendre à une chute de Voc pour un CBO négatif ; on peut donc supposer observer une teneur en soufre optimale correspondant à un alignement de bande entre l'absorbeur et la couche tampon.

Les multiples particularités des cellules solaires à absorbeur CIGSe ne permettant pas de tirer de conclusions hâtives, l'ensemble de ces suppositions sera vérifié au cours du dernier chapitre consacré à la caractérisation électrique des dispositifs à couche tampon alternative Zn(O,S).

Chapitre III

Dispositifs photovoltaïques à couche tampon Zn(O,S) et absorbeur $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

Comparer les caractéristiques électriques « densité de courant-tension » ($J(V)$) de cellules solaires possédant des couches tampon alternatives à leur « référence CdS » doit être fait avec précaution, en raison des multiples étapes nécessaires à la synthèse des dispositifs. Dans de nombreux cas, il est difficile de savoir si les « mauvaises » cellules résultent de problèmes imprévus ayant lieu pendant une des phases du procédé, ou si l'évolution observée est bien due à un changement relatif à la couche tampon. Qui plus est, la variation d'un paramètre de synthèse a rarement une seule et unique conséquence matériau sur le dispositif complet : il est donc difficile d'interpréter un changement de comportement électrique sans considérer l'ensemble des modifications matériau apportées. Malgré la difficulté d'analyse découlant de la remarque précédente, ce chapitre présentera les résultats les plus significatifs car les plus fréquemment observés. Une autre difficulté à prendre en compte et qui sera discutée tout au long de ce chapitre provient du caractère métastable des dispositifs CIGSe (voir I.B.2). Les caractéristiques $J(V)$ de ces cellules solaires dépendent en général du temps et type d'illumination, de leur polarisation et de leur température, les variations engendrées sur leurs performances pouvant être réversibles ou non. Les résultats obtenus sont donc fonction de l'histoire de la cellule étudiée. Dans ce chapitre, les performances de dispositifs seront pour cette raison comparées après optimisation, ce qui signifie généralement que l'on utilise différents temps de recuit ou d'exposition lumineuse. Pour la plupart des dispositifs à haut rendement, cet état optimal stabilisé est obtenu pour 10 minutes de recuit à 200 °C sous air et quelques minutes d'exposition sous AM1.5 en circuit ouvert. En général, les cellules de référence à couche tampon CdS ne présentent pas de caractère métastable détectable sous illumination AM1.5 à température ambiante, mais leurs performances peuvent également être améliorées après recuit.

Ce chapitre débutera avec une première partie sur l'impact des propriétés de la couche tampon (CBD)Zn(O,S) sur les performances électriques des dispositifs photovoltaïques à absorbeur CIGSe standard. Les mesures de caractéristiques $J(V)$ et de rendement quantique externe (EQE) des cellules ont été comparées à celles de dispositif de référence à couche tampon (CBD)CdS. Les différentes études réalisées traiteront de l'influence de la couche tampon et de ses interfaces sur les performances des cellules stabilisées mais également sur le caractère métastable des dispositifs. Les observations faites lors de cette première partie seront confrontées au modèle p+ mis au point par Zabierowski *et al* décrivant la jonction électrique CIGSe/CdS (voir I.B.3). Les dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) ont

ensuite été comparés dans une deuxième partie à ceux possédant une couche (CBD)/Zn(O,S) pour un taux de soufre équivalent. Puis l'impact de la composition de la couche de (PVD)/Zn(O,S) a été étudié afin d'observer l'influence du CBO à l'interface absorbeur/couche tampon sur les différents paramètres électriques. Finalement, plusieurs études d'optimisation des interfaces avec cette couche tampon seront exposées. Une discussion concernant l'ensemble des résultats obtenus et leur pertinence viendra clore ce chapitre.

III.A. Cas des dispositifs à couche tampon (CBD)/Zn(O,S)

III.A.1. Optimisation de la couche (CBD std.)/Zn(O,S)

❖ Épaisseur et recuit de la couche tampon

Au cours du chapitre I, nous avons vu que l'épaisseur optimale de la couche tampon Zn(O,S) et le temps de recuit permettant de stabiliser les cellules varient selon les équipes de recherche et semble être des paramètres dépendant des structures et des techniques de dépôt utilisées. Une première étude sur l'impact de l'épaisseur de la couche tampon (CBD std.)/Zn(O,S) et sur le traitement thermique des dispositifs semble donc nécessaire. Pour cette étude, quatre couches tampon (CBD std.)/Zn(O,S) d'environ 15, 30, 50 et 100 nm ont été synthétisées sur des substrats de verre/Mo/CIGSe (voir schéma 3.1.a). Le CIGSe utilisé est issu d'un même dépôt. Les valeurs statistiques des paramètres provenant de caractéristiques électriques des dispositifs sont représentées en figure 3.1.b pour chaque série de 10 cellules de 0,5 cm². Les mesures ont été faites avant et après recuit de 10 minutes à l'air à 200°C et après 30 minutes d'exposition sous AM1.5. Ces résultats ont été mis en regard avec ceux obtenus à partir des références à couche tampon CdS (voir figure 3.1.a).

Si l'on regarde tout d'abord l'évolution des différents paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CBD std.)/Zn(O,S) avant recuit (en noir sur la figure 3.1.b), on note une évolution peu cohérente du facteur de forme (FF), de la tension de circuit ouvert (Voc) et de la densité de courant de court circuit (Jsc) en fonction de l'épaisseur de la couche tampon. Les cellules avec les couches tampon les plus fines semblent toutefois être les plus performantes, à moins qu'il ne s'agisse d'un effet du gradient de concentration en gallium de l'absorbeur, les cellules avec les couches tampon de 30 et 50 nm ayant été faites sur les substrats disposés aux extrémités de la zone de dépôt du CIGSe (voir annexe III).

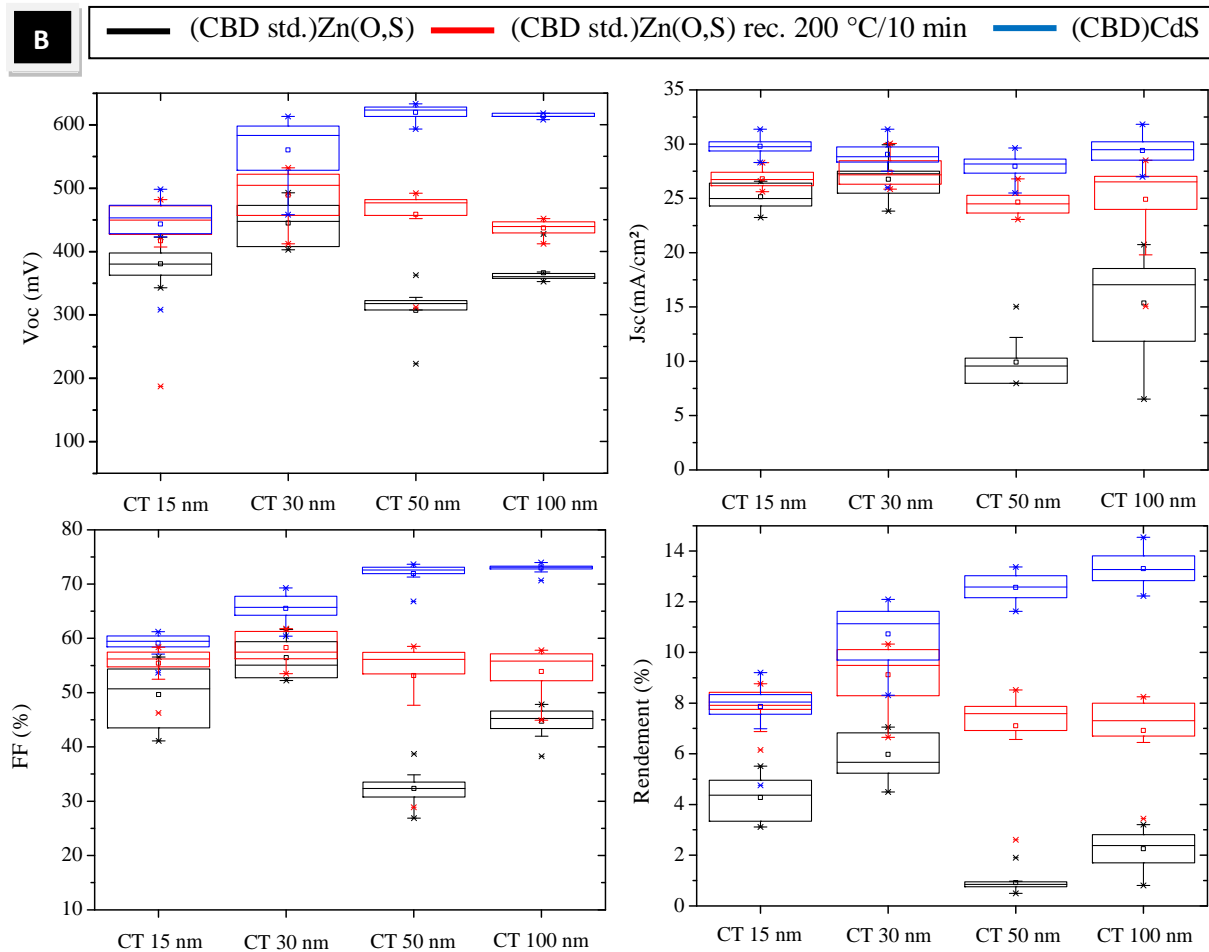
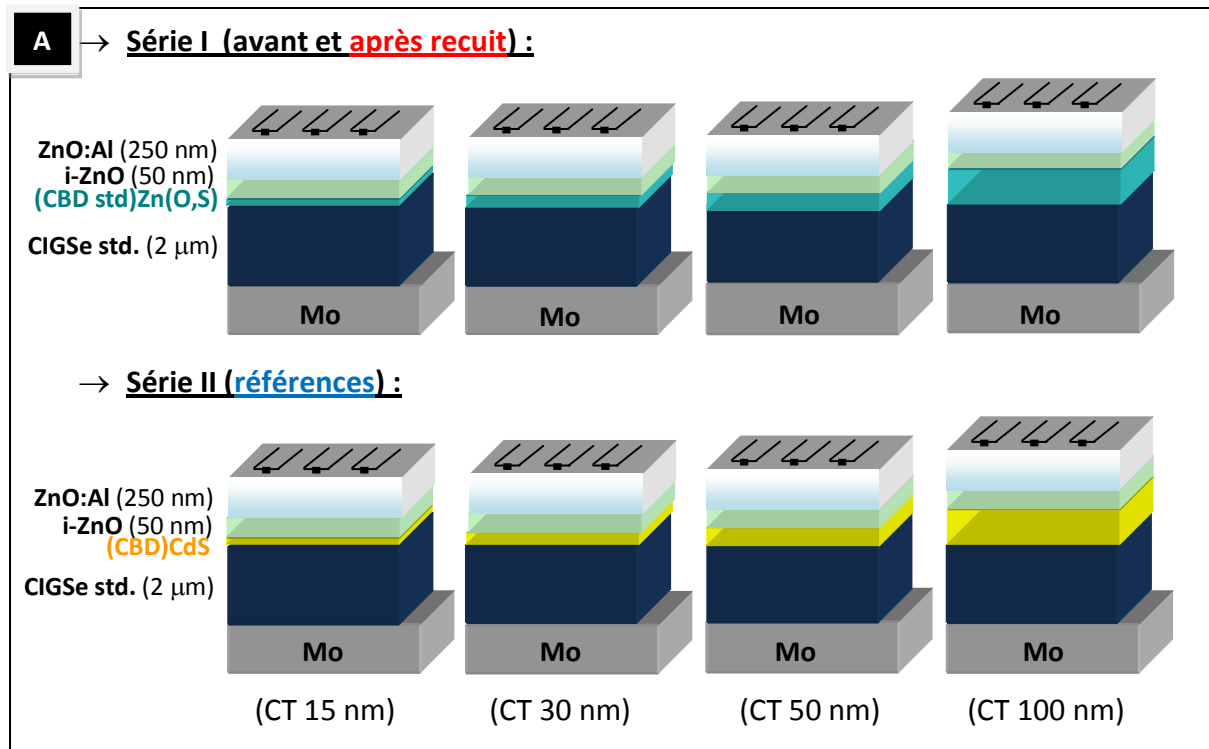


Figure 3.1.a/ Schéma des différents échantillons de l'étude sur l'influence de l'épaisseur de la couche tampon ; **b/** Paramètres électriques des cellules solaires réalisées avec différentes épaisseurs de couches tampon (CBD std.)Zn(O,S) (avant et après recuit) ou CdS.

Après recuit (en rouge), **l'ensemble des performances électriques de ces dispositifs est amélioré** et on obtient des valeurs comparables de V_{oc} , J_{sc} et FF pour les différentes cellules, les légères différences pouvant être attribuées aux gradients latéraux de composition des absorbeurs. Les performances électriques étant légèrement supérieures pour la couche tampon Zn(O,S) de 30 nm, c'est cette épaisseur qui sera considérée comme standard dans les études suivantes. Cependant, il semble que dans notre cas l'épaisseur de la couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) ne soit pas un facteur limitant les performances électriques des dispositifs. Ainsi les différents défauts de morphologie reliés à l'épaisseur des couches tampon –trous, crevasses- évoqués dans la partie II.A n'influenceraient pas les rendements des cellules (dans la gamme de performances considérée dans cette étude), ou restent de conséquences mineures comparées à l'impact des propriétés de l'absorbeur.

Dans le cas du CdS (en bleu), les paramètres électriques semblent beaucoup moins sensibles aux propriétés de l'absorbeur, hormis le J_{sc} dont la valeur est étroitement reliée à la largeur de la bande interdite du CIGSe qui elle-même dépend du taux de gallium dans l'absorbeur [HANDBOOK 2003]. En revanche, **comparés aux dispositifs à couche tampon CdS, les dispositifs à jonction CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S) semblent être plus tolérants quant à l'épaisseur de la couche tampon utilisée** puisque les V_{oc} et FF des références CdS augmentent avec l'épaisseur de la couche tampon. Cette augmentation peut provenir d'un meilleur recouvrement et d'une meilleure passivation de la surface de l'absorbeur pour une couche CdS épaisse, limitant les recombinaisons à l'interface CIGSe/CdS, ce qui expliquerait également la diminution de la dispersion des résultats en fonction de l'épaisseur de la couche tampon. Elle pourrait également être la conséquence d'un éloignement géographique plus important de la couche de i-ZnO composant la couche fenêtre de la cellule, dont le minimum de BC s'avère suffisamment proche du maximum de BV de l'absorbeur pour encourager les recombinaisons par effet tunnel dans cette zone [PLATZER-BJORKMAN 2003]. Il semble donc que dans le cas des dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S), l'éloignement de la couche de i-ZnO ne modifie pas les rendements des dispositifs stabilisés.

Afin d'étudier plus précisément l'impact de l'épaisseur des couches tampon Zn(O,S) et CdS sur le J_{sc} , des mesures EQE ont été réalisées et sont présentées en figure 3.2 pour les meilleures cellules des différentes séries étudiées (après recuit dans le cas du Zn(O,S)). Par comparaison aux cellules avec CdS où l'épaisseur de la couche a un rôle déterminant dans l'absorption des longueurs d'onde inférieures à 450 nm, l'augmentation de l'épaisseur de la

couche tampon Zn(O,S) ne semble pas avoir d'autres conséquences que le décalage progressif vers les grandes longueurs d'onde des pertes optiques liées aux interférences destructrices entre les différentes couches. Ces pertes optiques peuvent être réduites en utilisant une couche anti-reflet de MgF₂ d'épaisseur adaptée. Les résultats montrent également que **l'utilisation d'une couche tampon avec une bande interdite plus large que celle du CdS permet comme attendu d'éviter les pertes dues à l'absorption des photons de haute énergie par la couche tampon**. En revanche, on peut noter une diminution du rendement quantique aux grandes longueurs d'ondes (800-1000 nm) dans le cas des dispositifs CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S), due seulement en partie aux pertes optiques. Deux phénomènes peuvent être en général responsables d'une baisse significative du rendement quantique dans cette région : un champ électrique insuffisant ne permettant pas de collecter des électrons générés loin de la jonction p-n et/ou une longueur de diffusion des porteurs dans le CIGSe trop faible. Les rendements quantiques des dispositifs CIGSe/CdS présentant une bonne collecte des électrons photo-générés dans cette même gamme de longueurs d'onde et les absorbeurs utilisés étant les mêmes, on peut donc supposer que **la baisse de EQE aux grandes λ dans le cas des couches tampon Zn(O,S) est due à une modification de la jonction p-n des dispositifs**.

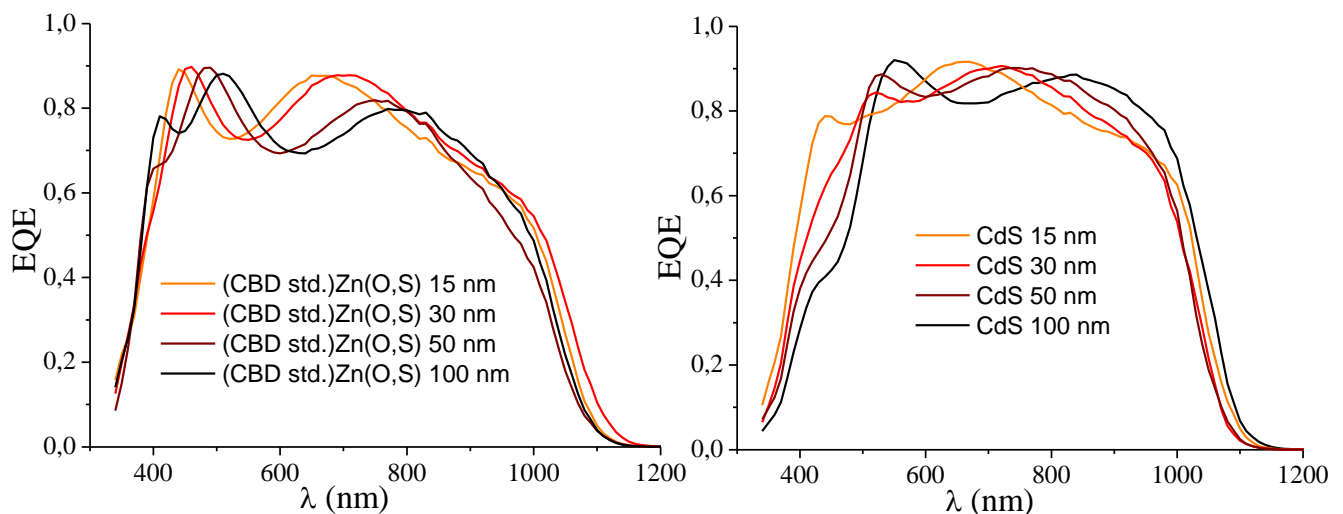


Figure 3.2. Rendements quantiques de cellules solaires avec différentes épaisseurs de couches tampon CdS ou (CBD std.)Zn(O,S) pour des absorbeurs standards.

Nous avons également pu mettre en évidence à partir de la figure 3.1.b dans le cas des dispositifs à couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S) une **nette diminution de l'ensemble des paramètres électriques** (et donc du rendement des cellules) **par comparaison aux cellules de référence à couche tampon CdS**. De manière plus générale, nous avons pu observer sur

les différents échantillons réalisés durant la thèse que les dispositifs standard CIGSe/(CBD)Zn(O,S)/i-ZnO montrent un V_{oc} environ 150 à 200 mV inférieur à leur référence CdS, un gain d'approximativement 2 mA/cm² dans la zone de faible longueur d'onde sur le J_{sc} et une diminution du FF de près de 20 points pour un absorbeur de type standard. Les pertes en FF et en V_{oc} pourraient être assimilées à celles observées par Igalson *et al* sur les dispositifs de type CIGSe/ZnO, attribuées à un ancrage du niveau de Fermi dans une mauvaise position ou plus faible que dans le cas des dispositifs CIGSe/CdS/i-ZnO [IGALSON 2004] (voir annexe IV sur le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi). Les faibles FF observés pourraient également être dus à une ZCE trop fine pour une collecte optimale des porteurs de charge [SHAFARMAN 1996], comme le confirment les mesures EQE. La perte en V_{oc} peut quant à elle être également attribuée à la présence d'impuretés aux interfaces agissant comme des centres de recombinaison.

❖ CBO à l'interface absorbeur/couche tampon

Le fort CBO positif à l'interface CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S) prédit dans le chapitre II d'après l'étude des structures de bandes, supérieur à celui formé entre le CIGSe et le CdS estimé à +0,1 eV après photodopage de la couche tampon [SCHONHERR 2010], **ne semble en revanche pas avoir de conséquences notables sur les dispositifs**. D'après l'évolution des paramètres électriques décrit par Minemoto *et al* en fonction du CBO (voir paragraphe I.B.1), on s'attendait à obtenir un faible photocourant dû à un blocage des photoélectrons à cette interface, mais il n'en est rien. Deux hypothèses sont alors possibles (voir figure 3.3) :

- (1) **Photodopage du Zn(O,S)**: comme dans le cas du CdS, la couche (CBD std.)Zn(O,S) est fortement photodopée, ce qui conduit sous illumination à une diminution brutale de l'effet du CBO préalablement prédit [GLOECKLER 2005];
- (2) **Effet de la nanostructuration du Zn(O,S)**: l'hypothèse faite sur la nanostructure des couches (CBD std.)Zn(O,S) s'avère exacte : la structure cœur/coquille des nanograins de Zn(O,S) ne forme pas une structure de bande classique mais plutôt une superposition d'états électroniques, dont certains de niveau énergétique proche de la BC en surface du CIGSe permettraient le passage du courant; cette hypothèse s'approche du modèle de variation locale du CBO décrit par Dr. Adam Hultqvist dans son manuscrit de thèse pour les couches de Zn(O,S) déposées par ALD [HULTQVIST 2010].

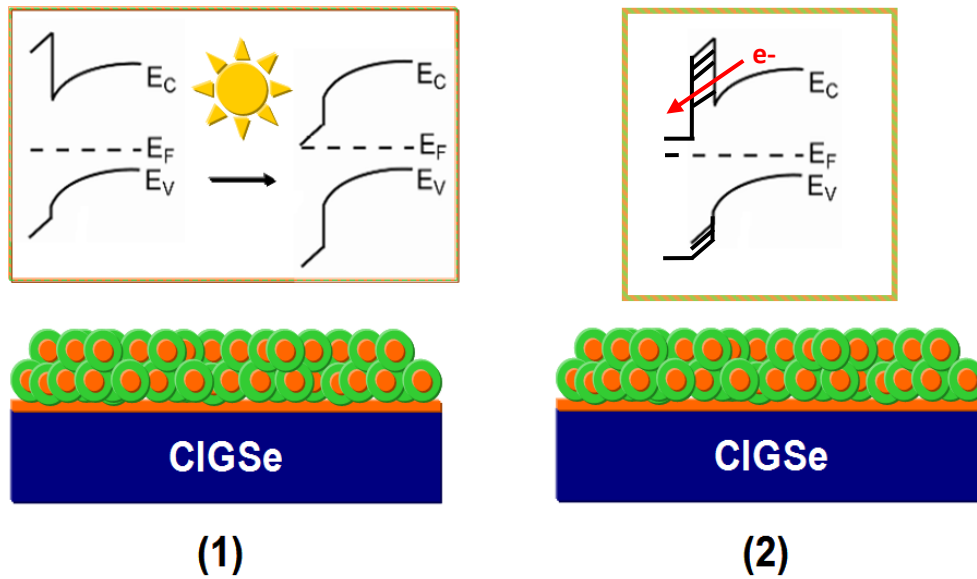


Figure 3.3. Schéma des hypothèses pouvant expliquer l'absence d'effet du CBO à l'interface CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S) sur les performances électriques (1 : photodopage de la couche tampon ; 2 : effet de la nanostructuration de la couche tampon).

Dans le cas de la première hypothèse, on devrait alors s'attendre à obtenir pour les dispositifs à jonction CIGSe/Zn(O,S) des courbes $J(V)$ à l'obscurité reflétant la barrière à l'interface absorbeur/couche tampon et donc dans ce cas une augmentation de la résistance série des cellules. La figure 3.4 présente les caractéristiques $J(V)$ obtenues à l'obscurité ou sous AM1.5 après stabilisation d'une cellule pour une couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) d'environ 30 nm et sa référence CdS. **L'effet d'augmentation de la résistance série dans l'obscurité** est effectivement observé dans le cas du Zn(O,S) et s'apparente à celui décrit dans la littérature pour les cellules à couches tampon alternatives ou celles avec CdS analysées à basse température (effet appelé « cross-over », puisqu'il se traduit par un croisement des courbes $J(V)$) [PUDOV 2005, GLOECKLER 2005]. Cependant, cet effet peut également être interprété comme une modification de la structure de bande de l'absorbeur sous illumination, certains défauts complexes du CIGSe pouvant réagir avec les porteurs de charge photo-générés dans l'absorbeur [ZABIEROWSKI 2011]. Le « faible » ancrage du niveau de Fermi à l'interface absorbeur/couche tampon alternative (ou à l'interface couche tampon/fenêtre) postulé par Igalson *et al* rendrait cet effet plus important dans le cas de la couche tampon Zn(O,S), la structure de bande de l'absorbeur pouvant évoluer plus librement. Ce modèle expliquerait également pourquoi dans le cas de la couche tampon CdS, supposée photodopée, nous n'observons pas de phénomène de diminution de la résistance série sous éclairage.

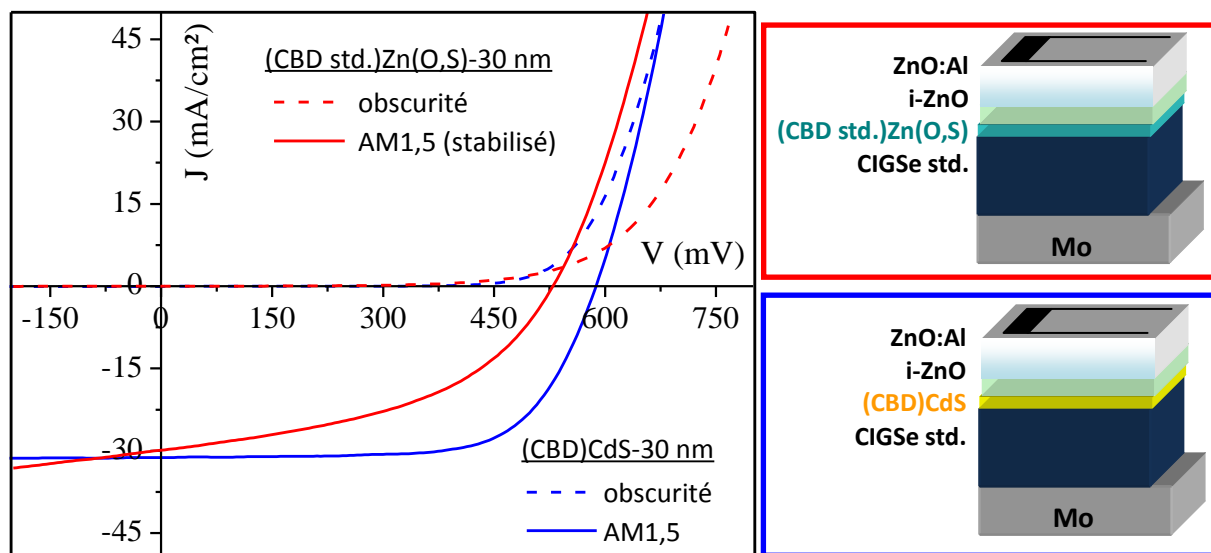


Figure 3.4. Caractéristiques $J(V)$ à l'obscurité et sous AM1.5 pour des cellules à couche tampon CdS ou (CBD std.)Zn(O,S).

Une autre preuve du photodopage de la couche tampon peut être apportée en étudiant la conductivité des couches ou la structure de bande du matériau sous illumination. Dans notre cas, le faible taux de recouvrement des couches (CBD)Zn(O,S) sur substrat de verre ne permet pas une étude aisée de la photoconductivité des couches. En revanche, du point de vue de la structure de bande, la diminution du CBO par photodopage de type n correspondrait à un décalage sous illumination du niveau E_{Vmax} de la couche tampon par rapport à E_F (voir figure 3.3) [SEO 2010]. Afin de vérifier le dopage de couche tampon Zn(O,S) sous illumination, nous avons effectué sur un échantillon quartz/(CBD std.)Zn(O,S) une mesure de la position de E_{Vmax} par rapport à E_F par XPS à l'obscurité puis sous UV (en utilisant un plot d'analyse serti d'une diode UV et en travaillant par transmission), le phénomène de photodopage d'un matériau nécessitant des photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite du matériau considéré. Après avoir vérifié que la couche analysée est continue (pas de signaux provenant du substrat), les spectres de BV obtenus, calés par rapport au pic C 1s, sont présentés en figure 3.4. Il apparaît clairement que l'illumination ne semble pas avoir d'effet sur la BV et donc sur le photodopage de la couche étudiée. En avançant l'hypothèse que la couche (CBD std.)Zn(O,S) déposée sur quartz est similaire à celle synthétisée sur CIGSe, on peut donc conclure que **le phénomène de photodopage décrit dans la littérature concernant les couches tampon CdS ne s'appliquerait pas au cas des couches tampon alternatives (CBD)Zn(O,S)**. Ce résultat appuierait notre hypothèse faite au chapitre II concernant la microstructure de la couche tampon.

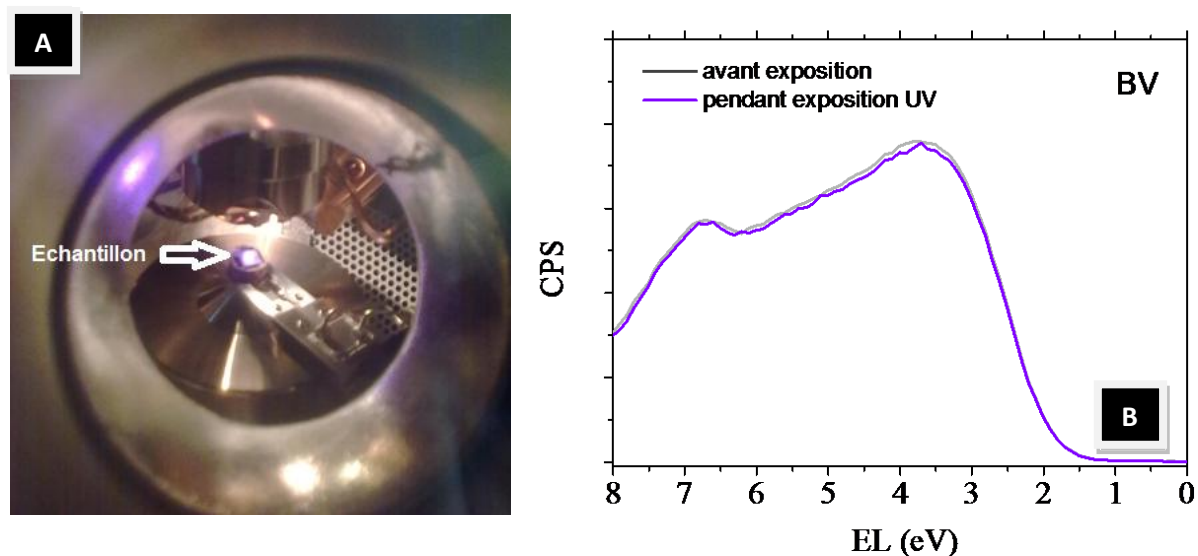


Figure 3.5.a/ Photographie représentant l'échantillon de quartz/(CBD std.)Zn(O,S) éclairé par transmission avec la diode UV, à l'intérieur de la chambre d'analyse XPS; **b/** Spectres de bande de valence du (CBD std.)Zn(O,S) avant et sous illumination UV.

III.A.2. Comportement métastable des cellules à jonction CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)

❖ Impact de l'épaisseur de la couche tampon

Si l'épaisseur de la couche tampon ne semble pas influencer les performances après stabilisation des cellules, elle affecte en revanche la stabilité des dispositifs sous éclairage. La figure 3.6 représente l'évolution des caractéristiques J(V) sous AM1.5 des cellules possédant les meilleures performances avant recuit pour une série d'échantillons avec des couches tampon (CBD std.)Zn(O,S) de différentes épaisseurs (30 nm, 50 nm, 100 nm) et un absorbeur identique. Les cellules ont tout d'abord été stockées à l'obscurité, de sorte que le temps t_0 corresponde à quelques secondes d'éclairement (le temps de la mesure). Les mesures ont ensuite été réalisées après différents temps d'éclairement en court circuit. Comme on le voit sur cette figure, 1 minute suffit à stabiliser le dispositif avec la couche tampon de 100 nm alors qu'après 20 minutes d'éclairement sous les mêmes conditions la cellule possédant la couche tampon la plus fine ne paraît toujours pas stable. On peut donc conclure que **plus la couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) est épaisse, plus l'effet transitoire sous illumination est rapide**. Pour les études suivantes avec des couches tampon (CBD)Zn(O,S) de 30 nm, le temps de stabilisation sera fixé à 30 minutes.

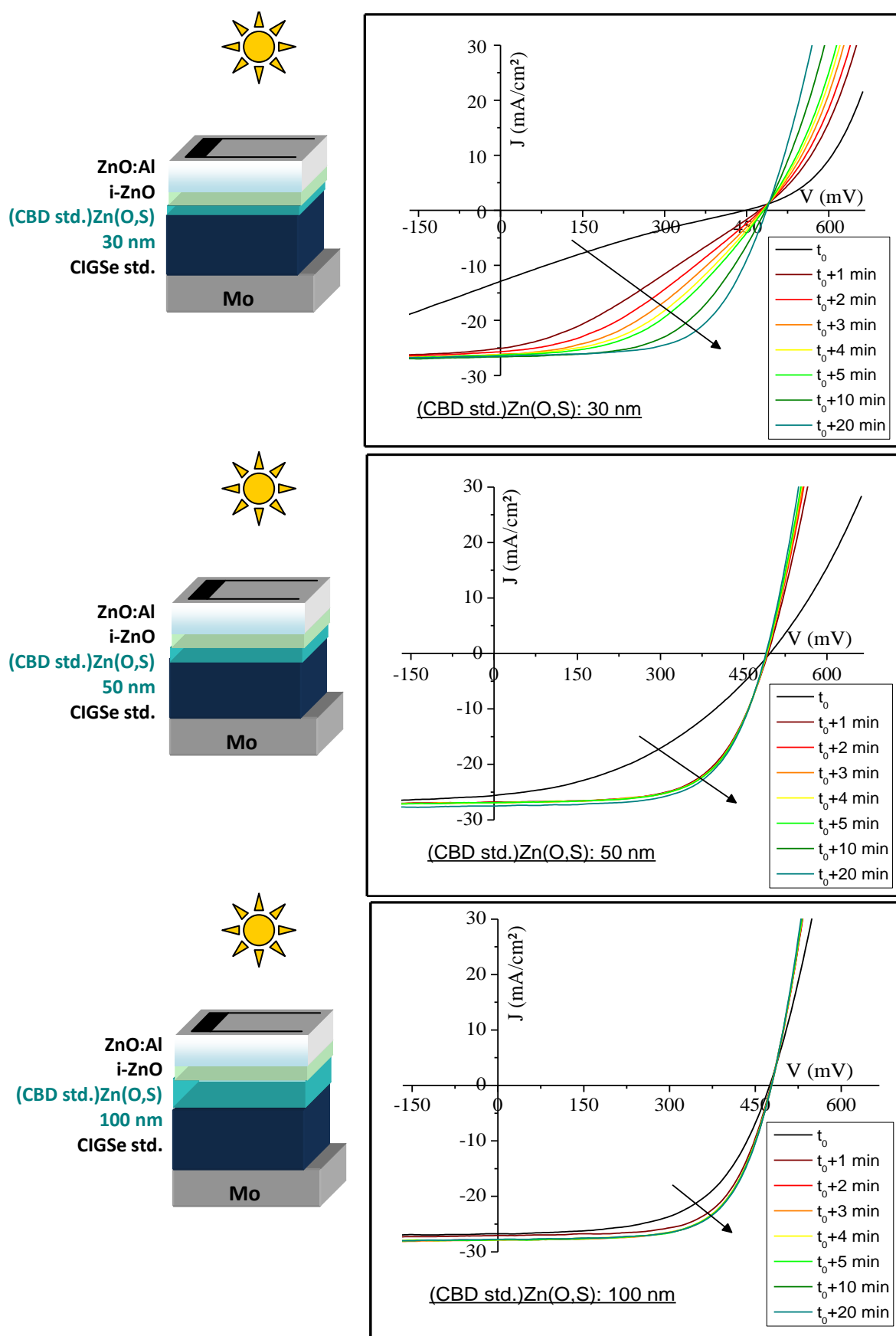


Figure 3.6. Evolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 de cellules à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) de 30, 50 et 100 nm.

Il est intéressant de noter que **ce phénomène métastable est réversible**. La figure 3.7 permet de comparer l'évolution de la courbe $J(V)$ sous AM1.5 de la cellule à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) de 30 nm présentée en figure 3.6 à celle de cette même courbe à l'obscurité après stabilisation du dispositif sous éclairage. On peut remarquer que le temps caractéristique de stabilisation du système sous illumination correspond peu ou prou à celui de retour à l'équilibre dans l'obscurité. Ce phénomène réversible pourrait tout à fait être expliqué par les défauts natifs amphotères de l'absorbeur de type $(V_{Se}-V_{Cu})$ et $(In_{Cu}-2V_{Cu})$. Comme nous l'avons expliqué au chapitre I (paragraphe I.B.2), ces défauts complexes peuvent réagir avec les porteurs de charge générés sous illumination dans le CIGSe ; une fois le retour à l'obscurité effectué, ces défauts retrouvent leur état de charge initial, fixé par la structure de bande de l'absorbeur.

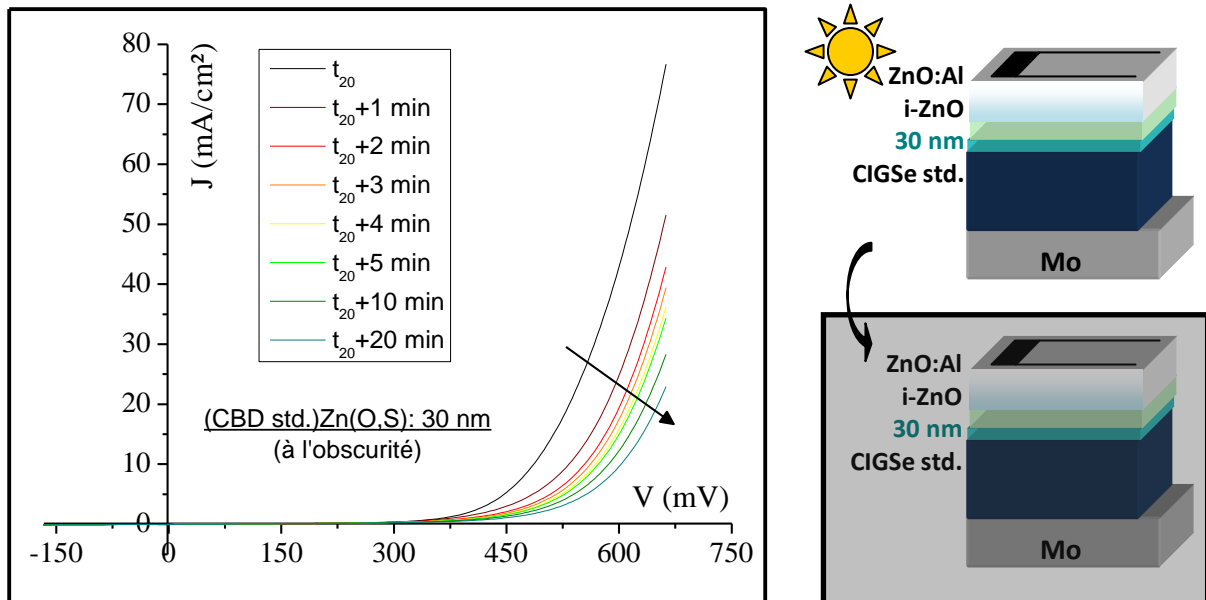


Figure 3.7. Evolution de la caractéristique électrique à l'obscurité de la cellule à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) de 30 nm, après stabilisation du dispositif pendant 20 min sous AM1.5.

Ce phénomène métastable a une influence considérable sur le J_{sc} et le FF des dispositifs étudiés, le V_{oc} restant stable. Il est également intéressant de voir que l'effet de « cross-over » observé précédemment pour la cellule de structure SLG/Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)-30 nm/i-ZnO/ZnO:Al n'a lieu qu'après stabilisation du système sous AM1.5. Comme le montre la figure 3.8, les caractéristiques $J(V)$ de cette cellule dans l'obscurité et au premier temps de mesure indiquent en effet une résistance série identique avant stabilisation du système sous illumination. Il semble donc que sous AM1.5, on observe la diminution d'une barrière bloquant les photoélectrons. Si l'on considère que la couche (CBD

std.)Zn(O,S) n'est pas photodopée, on peut alors supposer que les modifications sous éclaircissement proviennent d'une modification de structure de bande dans l'absorbeur. D'après le modèle de Lany-Zunger décrit en partie I.B.2, la distribution de charge des défauts complexes dans le CIGSe dépend de leur interaction avec les porteurs de charge. On peut donc émettre l'hypothèse, comme le font Zabierowski *et al* dans le modèle p+, que cette barrière proviendrait d'une accumulation de défauts de type accepteurs chargés négativement proches de la surface du CIGSe, qui peuvent être déjà présents à l'obscurité suivant la position du niveau de Fermi de l'absorbeur. Cette barrière peut être minimisée par l'injection de trous provenant de la couche tampon (générés à partir de l'absorption de photons de grande énergie), ce qui expliquerait pourquoi l'effet métastable observé est plus important pour une couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) fine. Dans ce cas, on devrait voir une modification de la densité de charge proche de la surface de l'absorbeur après exposition AM1.5, observée dans la littérature par mesure C(V) [ZABIEROWSKI 2011].

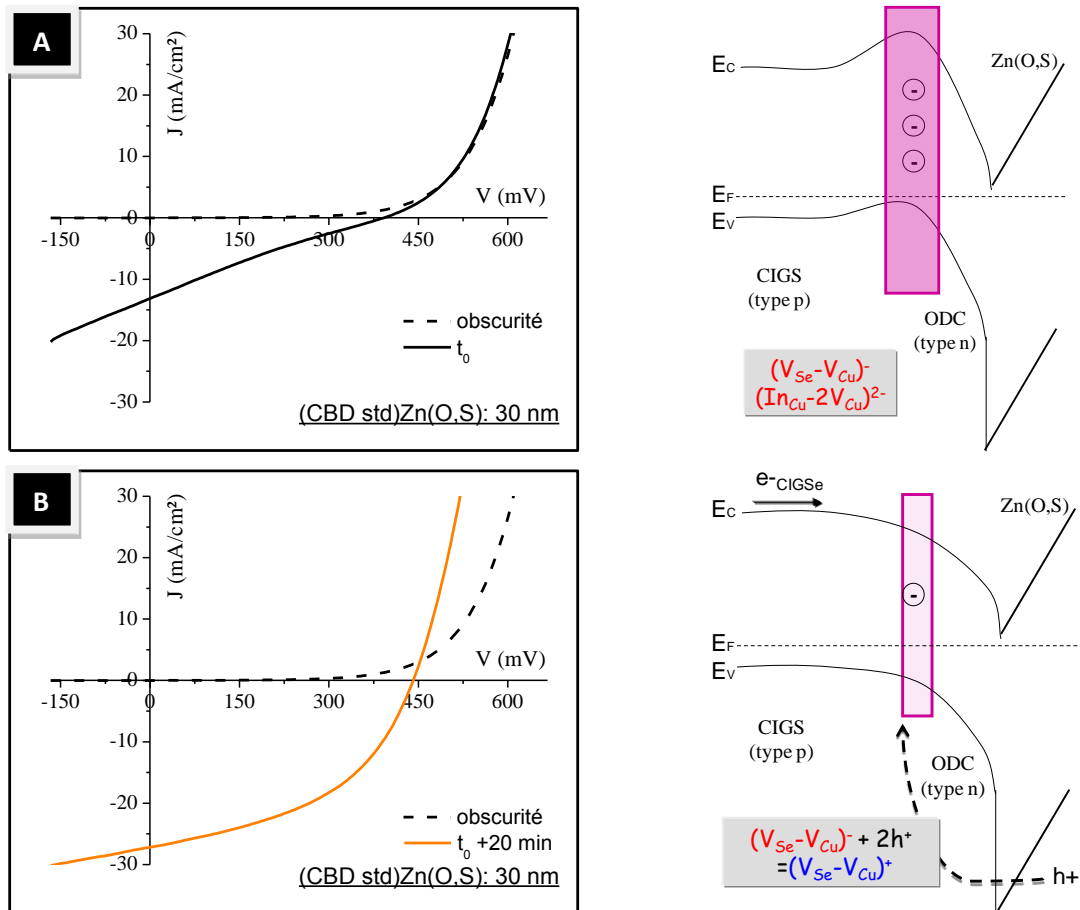


Figure 3.8. Caractéristiques électriques de la structure Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)-30 nm/i-ZnO/ZnO:Al, à l'obscurité, au premier temps d'illumination (a) et après stabilisation du dispositif pendant 20 min sous AM1.5 (b).

❖ Impact de la nature de la source lumineuse

Si l'on considère que la couche tampon a pour rôle de fournir des porteurs positifs à l'absorbeur afin de passiver la couche p⁺ (constituée des défauts complexes de type $(\text{In}_{\text{Cu}} - 2\text{V}_{\text{Cu}})^{2-}$ et/ou $(\text{V}_{\text{Se}} - \text{V}_{\text{Cu}})^{-}$), on peut penser que dans le cas du CdS cette injection est quasi-instantanée, la couche tampon de CdS étant supposée photodopée et sa faible largeur de bande interdite lui permettant d'absorber un maximum de photons du spectre solaire. Comparées aux propriétés de la couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) ($E_g \sim 3,7$ eV), ces caractéristiques permettraient d'expliquer pourquoi, à l'inverse des dispositifs à couche tampon alternatives, les références CdS paraissent stables. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé la stabilité d'une cellule solaire à jonction CIGSe standard/(CBD std.)Zn(O,S)-30 nm sous différentes sources lumineuses : une source AM1.5 avec filtre rouge ($\lambda > 550$ nm), la même source AM1.5 sans ce filtre et une source UV (lampe Xenon) riche en photons d'énergie supérieure à la valeur de la largeur de bande interdite de la couche tampon. La figure 3.9 représente le tracé semi-logarithmique de l'évolution du rendement de cette cellule en fonction du temps d'illumination. Pour la source AM1.5, on retrouve l'évolution observée auparavant, avec une stabilisation du dispositif à partir d'environ 20 minutes d'exposition. Si l'on ajoute le filtre rouge, le rendement de la cellule reste vers 3 % quel que soit le temps d'illumination, ce qui s'explique aisément par le modèle décrit précédemment puisqu'aucun trou ne peut être libéré à partir de la couche tampon et la couche p⁺ bloquant le FF et le J_{sc} ne peut donc pas être passivée.

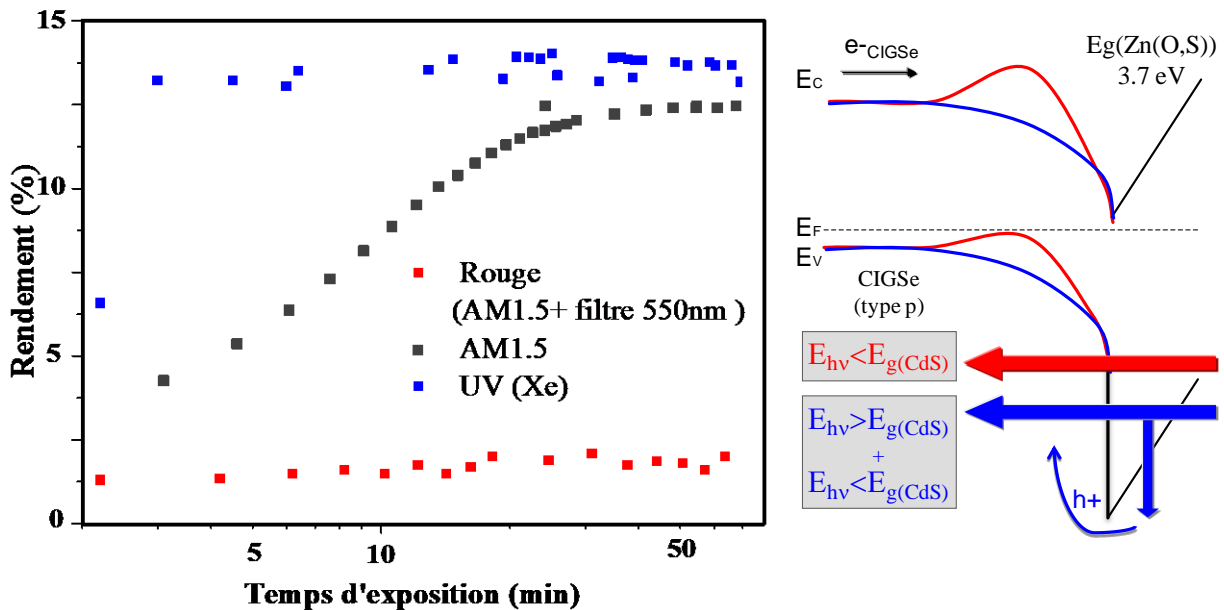


Figure 3.9. Tracé semi-logarithmique de l'évolution du rendement d'une même cellule à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) en fonction du temps d'illumination, pour différentes sources lumineuses.

En revanche, **l'exposition sous UV de la cellule provoque une accélération du phénomène de stabilisation** (rendement stable dès 1 minute sous illumination), les nombreux photons disponibles d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite de la couche tampon permettant de neutraliser plus rapidement les charges négatives à la surface de l'absorbeur. La légère différence de rendement observée entre l'état stable sous AM1.5 et sous UV s'explique par la différence de puissance entre les deux lampes et donc par les différents J_{sc} obtenus.

❖ Impact du recuit du dispositif

D'après la figure 3.1, le recuit des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) a une influence bénéfique permettant d'améliorer sensiblement l'ensemble des paramètres électriques des cellules étudiées. Il s'avère que **le recuit diminue également le temps sous illumination AM1.5 nécessaire à la stabilisation de la caractéristique électrique des cellules**. La figure 3.10 montre l'évolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 de la cellule étudiée en figure 3.6 avec une couche tampon (CBD)Zn(O,S) de 30 nm, après recuit du dispositif 10 min à 200 °C à l'air. On constate alors que la stabilisation du J_{sc} et du FF de la cellule est environ dix fois plus rapide qu'avant recuit. L'amélioration de la stabilité des dispositifs ainsi que de l'ensemble des paramètres après recuit peut provenir d'une amélioration de différents facteurs: inter-diffusion permettant d'élargir la ZCE, passivation des défauts complexes amphotères (diminution de la densité de V_{se}), passivation de défauts aux interfaces modifiant l'ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur, etc.

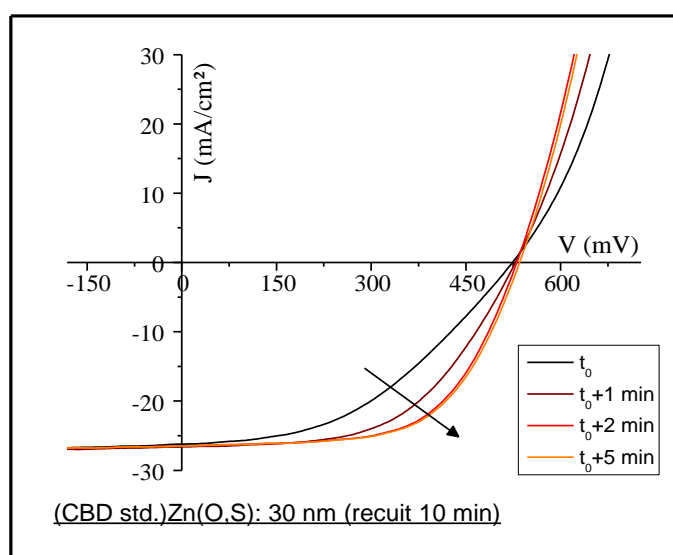


Figure 3.10. Evolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 de la cellule à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) de 30 nm après recuit pendant 10 minutes à 200 °C à l'air.

L'étude des caractéristiques des couches minces (CBD std.)Zn(O,S) après recuit réalisée dans le chapitre II avait révélé les multiples conséquences du traitement thermique sur le volume de la couche tampon et l'interface avec le CIGSe (baisse du taux d'hydroxyde, délocalisation du Na) et ne permet donc pas de conclure sur la cause majeure d'amélioration des performances électriques des cellules.

Afin de déterminer plus précisément l'impact du recuit du dispositif complet, un échantillon de type Mo/CIGSe standard/(CBD std.)Zn(O,S)/i-ZnO/ZnO:Al a été réalisé en effectuant un recuit du dispositif à 200 °C à l'air pendant 10 min juste après le dépôt de la couche (CBD)Zn(O,S) de 30 nm. Cet échantillon présente des Jsc et FF instables sous AM1.5. Comme en témoigne la figure 3.11, l'étude du rendement quantique de cette cellule, mesuré après plusieurs heures de stockage à l'obscurité, montre que la perte sur le Jsc provient probablement d'un champ électrique insuffisant dans l'absorbeur, ne permettant pas d'extraire les porteurs générés loin de la jonction par les grandes longueurs d'ondes (conformément au modèle p+). Si la mesure du rendement quantique est effectuée « sous illumination » (light bias) grâce à une source lumineuse additionnelle (0.3 Sun, Halogène), la perte aux grandes longueurs d'ondes disparaît, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du Jsc observée sur la caractéristique électrique après éclaircissement de la cellule. Cependant cet effet n'est pas persistant -comme dans le cas de la mesure du Jsc par J(V)- et on obtient de nouveau la première mesure de rendement quantique si l'on supprime la source lumineuse additionnelle. En revanche, si l'on recuit le dispositif complet, pendant 10 min à 200 °C sous air, on observe une amélioration persistante de la collecte aux grandes longueurs d'ondes et comme précédemment une nette stabilisation de la caractéristique électrique de la cellule sous éclaircissement. Cette observation semble apporter la preuve que **le recuit agirait plutôt sur la deuxième interface ((CBD)Zn(O,S)/i-ZnO) ou sur les propriétés de la couche fenêtre**, ces résultats ayant été vérifiés quel que soit le temps de recuit intermédiaire utilisé pour la structure SLG/Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S). Cependant d'après les mesures de rendement quantique effectuées, il semblerait que cette modification de la deuxième interface (couche tampon/couche fenêtre) implique une amélioration du champ électrique dans l'absorbeur et modifierait donc également les propriétés de la première interface (absorbeur/couche tampon).

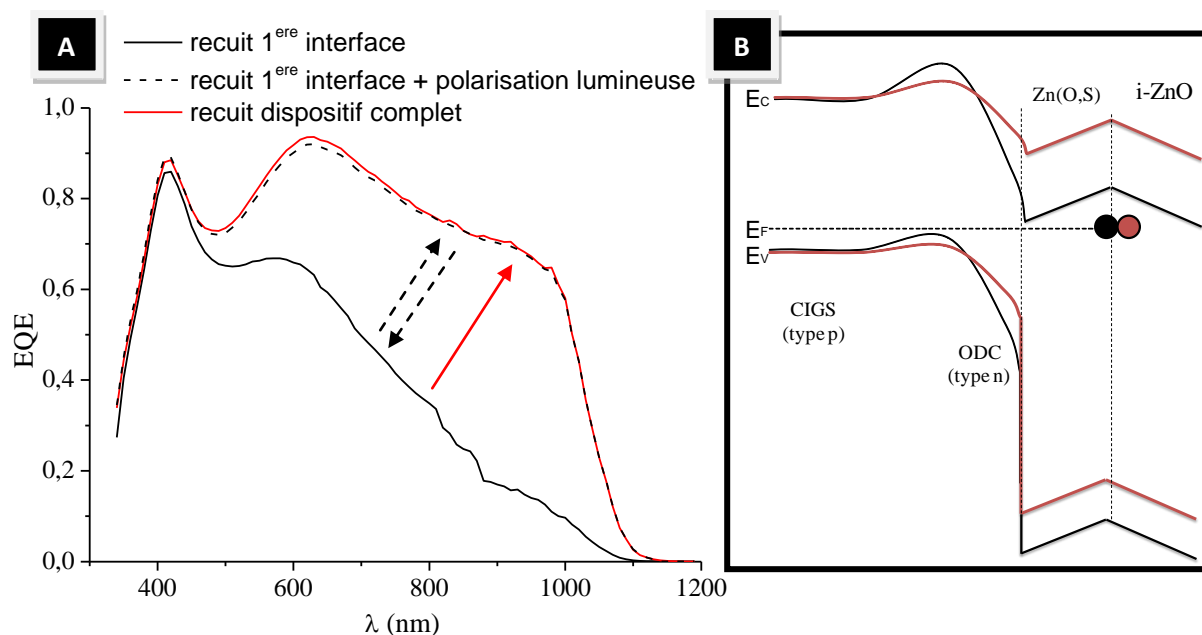


Figure 3.11. a/ Rendements quantiques d'une cellule de type Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)-30 nm/i-ZnO/ZnO:Al après recuit de la 1^{ère} interface (avec et sans polarisation lumineuse) et après recuit de la structure complète ; **b/** Modèle p+ et impact de l'ancrage du niveau de Fermi à la deuxième interface sur la structure de bande de l'absorbeur (N.B. La structure de bande de la couche tampon a été choisie de façon à ne pas créer de barrière secondaire et ne présente pas ou peu d'ancrage du niveau de Fermi à la première interface).

Une des explications possibles s'accorde avec le modèle p+. En effet, la barrière p+ provient de défauts complexes dont la densité d'états est si importante qu'elle va jusqu'à définir la structure de bande de l'absorbeur proche de l'interface ainsi que le champ électrique dans cette région. Ceci est possible tant que la position du niveau de Fermi dans l'absorbeur peut varier, le dopage intrinsèque de l'absorbeur étant faible. Si l'on considère en revanche que le niveau de Fermi de l'absorbeur est bloqué à l'interface avant, dans ce cas c'est le niveau de Fermi à l'interface et non les défauts complexes dans l'absorbeur qui définit la structure de bande de l'absorbeur. La présence ou non d'ancrage du niveau de Fermi peut donc s'avérer décisive pour le comportement électrique du dispositif. De même, la position à laquelle le niveau de Fermi est ancré peut jouer sur la structure de bande de l'absorbeur (voir figure 3.11.b) et permettre de réduire ou augmenter l'impact de la couche p+ sur la caractéristique électrique du dispositif. Dans notre cas, si l'on considère qu'il n'y a pas ou que peu d'ancrage à la première interface, que certains défauts présents à la deuxième interface avant recuit forment des centres de type donneurs et mènent à une structure de bande similaire à celle représentée en noir sur le schéma, la couche p+ détériore le J_{sc} et le FF du dispositif, qui peuvent être temporairement améliorés après exposition sous AM1.5. Si après recuit les défauts présents à la deuxième interface diffusent, modifiant la position d'ancrage du niveau

de Fermi, on peut alors obtenir la structure de bande en rouge sur le schéma, pour laquelle la couche p+ est moins importante. On peut également noter que même sans défauts, une simple baisse de la position du niveau de Fermi dans la structure du i-ZnO pourrait permettre d'améliorer les dispositifs. Une autre explication serait de considérer que la densité d'électrons disponibles à la deuxième interface est en partie responsable de la formation de la couche p+ (en plus de l'inversion de surface de l'absorbeur), ces électrons permettant de former les accepteurs chargés négativement. On pourrait alors également imaginer que l'étape de recuit serve à diminuer le dopage du i-ZnO. L'ancrage du niveau de Fermi du CdS à l'interface avec le ZnO a déjà été démontré expérimentalement [KLEIN 2010] et illustre les prédictions théoriques concernant l'évolution des paramètres électriques en fonction de la position d'ancrage du niveau de Fermi à la première ou seconde interface [GLOECKLER 2005]. Pour un CIGSe donné, il suffirait donc de modifier la deuxième interface et/ou les propriétés de la couche fenêtre pour améliorer la jonction CIGSe/Zn(O,S). Cette observation peut expliquer pourquoi dans la littérature la couche fenêtre utilisée diffère tant entre les différents groupes de recherche, les absorbeurs utilisés étant également différents.

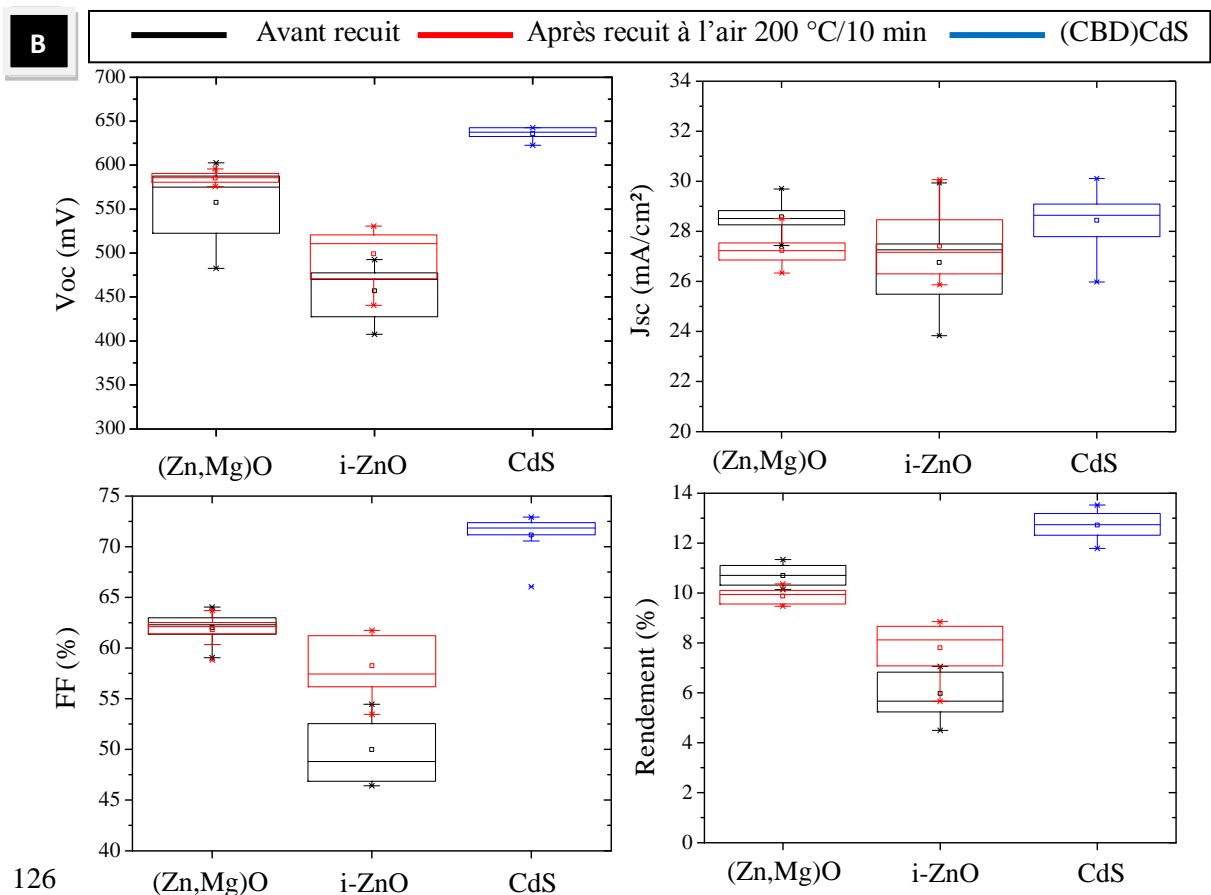
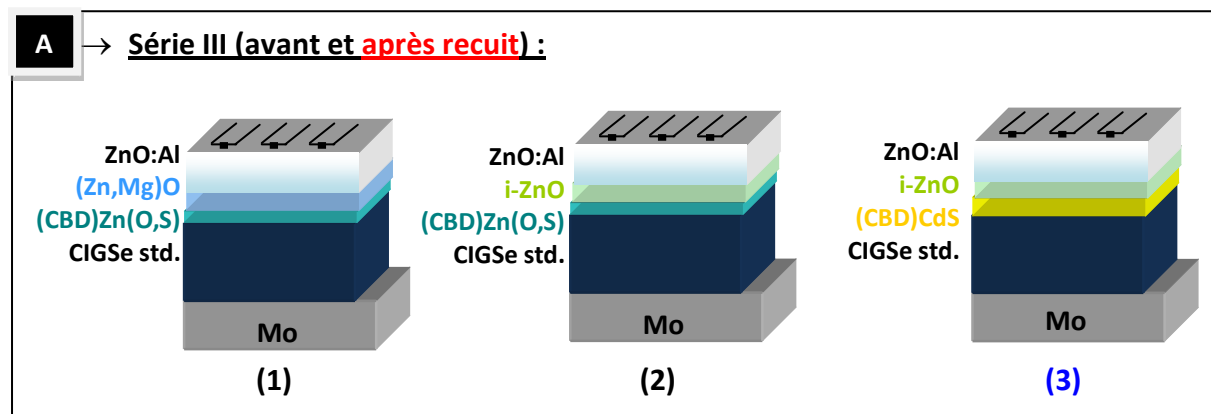
III.A.3. Optimisation de la couche fenêtre

❖ Couche fenêtre (Zn,Mg)O/ZnO:Al

L'étude précédente a suggéré l'impact non négligeable de l'interface couche tampon/couche fenêtre et/ou des propriétés de la couche fenêtre sur les caractéristiques électriques des cellules solaires à absorbeur CIGSe standard et couche tampon (CBD)Zn(O,S). Nous avons pu voir au chapitre I que plusieurs groupes de recherche utilisent une couche fenêtre de (Zn,Mg)O en substitution de celle de i-ZnO généralement utilisée pour les dispositifs à couche tampon CdS, permettant de gagner en stabilité et en performances électriques sur les dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) [MINEMOTO 2000-2, HARISKOS 2009].

Dans notre cas, la **substitution de la couche de i-ZnO par une couche $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$ de même épaisseur** (environ 50 nm) **a également permis d'améliorer l'ensemble des paramètres électriques** de cellules à absorbeur standard et couche tampon (CBD)Zn(O,S) de 30 nm, comme l'atteste les mesures électriques faites après stabilisation sous AM1.5 présentées en figure 3.12.b. On observe sur une moyenne de 10 cellules un gain par rapport aux dispositifs avec i-ZnO de 100 mV sur le Voc et une augmentation du FF d'environ 10

points avant recuit. Les mesures de rendements quantiques (figure 3.12.c) confirment que le J_{sc} augmente également, dû à une amélioration de la collecte aux grandes longueurs d'ondes ainsi qu'à une augmentation de la collecte aux courtes longueurs d'ondes, jusqu'alors limitée par le i-ZnO de largeur de bande interdite inférieure à celle du (Zn,Mg)O et du (CBD)Zn(O,S) ($E_g(\text{ZnO}) = 3,2 \text{ eV} < E_g\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O} = 3,9 \text{ eV}$ calculés à partir de mesures $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ sur quartz). L'impact du recuit sur les cellules avec les couches (CBD std.)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O est minimisé, comparé à celui sur les dispositifs avec (CBD std.)Zn(O,S)/i-ZnO. Le recuit dans ce cas dégrade même légèrement les performances des cellules. Cette observation confirme l'hypothèse précédente concernant l'impact du recuit sur l'interface Zn(O,S)/i-ZnO et/ou sur la couche de i-ZnO elle-même, puisqu'en modifiant cette interface et/ou la nature de la couche fenêtre, l'étape de recuit ne semble plus nécessaire.



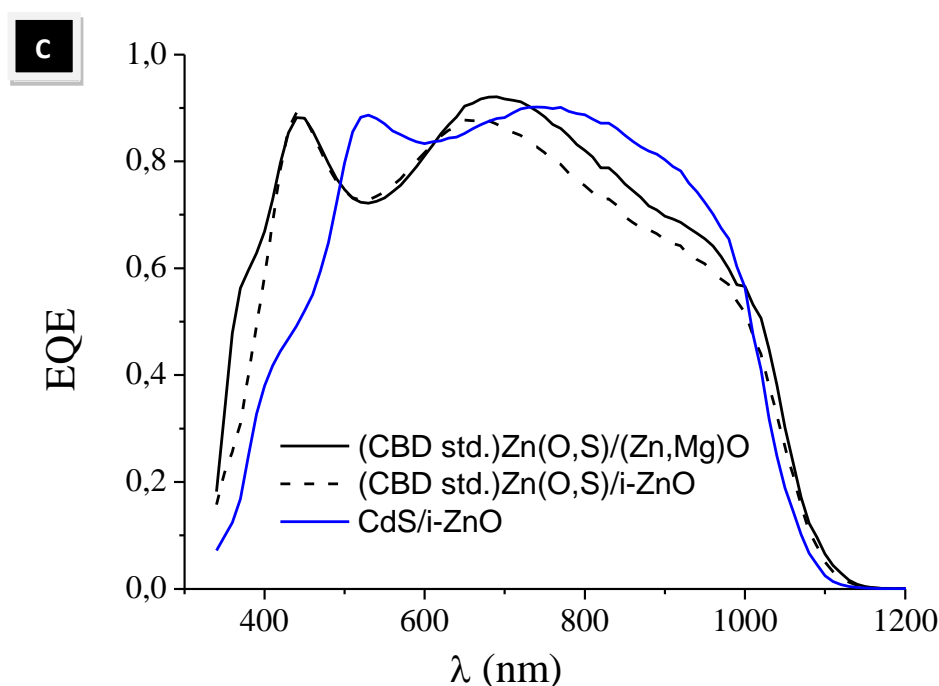


Figure 3.12.a/ Schéma représentant les différents échantillons analysés lors de l'étude de l'influence de la nature de la couche fenêtre ; **b/** Paramètres électriques des cellules solaires à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et couche fenêtre i-ZnO ou (Zn,Mg)O, et de la référence CdS ; **c/** Rendements quantiques des meilleures cellules obtenues pour chaque dispositif.

Cette observation est en accord avec la littérature, où l'on retrouve de nombreux exemples d'amélioration des performances électriques des dispositifs à couche tampon alternative lors de la modification de la couche fenêtre [NGUYEN 2003, NAGHAVI 2011]. Conformément à l'explication précédente donnée pour l'amélioration des dispositifs après recuit de la deuxième interface, l'augmentation des paramètres électriques avec l'utilisation du (Zn,Mg)O pourrait provenir de la neutralisation de défauts présents à l'interface avec le (CBD std.)Zn(O,S) et/ou d'un ancrage du niveau de Fermi à cette interface plus favorable. Les deux types de défauts supposés détériorer la deuxième interface étant le sodium (probablement sous forme de carbonate) et les hydroxydes chimisorbés en surface de la couche tampon, le magnésium pourrait réagir avec les deux composés (interdiffusion Na/Mg à l'interface? formation de $Mg(OH)_2$, plus stable thermodynamiquement que le $Zn(OH)_2$?). De la même façon, l'étape de recuit pourrait permettre de faire diffuser le sodium et/ou de diminuer la quantité d'hydroxyde à l'interface. Ces défauts pourraient être la cause d'un ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur peu favorable à l'interface couche tampon/couche fenêtre et donc d'une détérioration à la fois du Voc (recombinaison à la deuxième interface) et des FF et Jsc (modification de la courbure de bande de l'absorbeur). Ces modifications pourraient aussi plus simplement provenir d'un ancrage plus favorable dans le cas de la

couche fenêtre de (Zn,Mg)O que dans celui de la couche de i-ZnO, l'ajout de Mg permettant de modifier l'affinité électronique du matériau. Nos tentatives menées pour étudier par XPS la présence et la diffusion de ces défauts restent peu concluantes car peu adaptées. Les phénomènes d'ancrage du niveau de Fermi pourraient également être étudiés par XPS mais nécessiteraient une chambre d'analyse XPS couplée à la chambre de dépôt afin de s'assurer que les observations ne résultent pas d'une contamination de surface de l'échantillon étudié. Des mesures électriques d'ancrage du niveau de Fermi à partir de jonctions Schottky pourraient permettre de valider les résultats obtenus par XPS.

Afin de comprendre l'effet du remplacement du i-ZnO par du (Zn,Mg)O de façon plus simple, nous avons réalisé en collaboration avec le groupe de recherche co-encadré par Dr. Pawel Zabierowski à l'université de technologie de Varsovie (Pologne) des mesures $J(V)$ en fonction de la température ($J(V,T)$, voir annexe V) sur des dispositifs avec les deux différentes couches fenêtre, le reste de la structure étant identique. La figure 3.13 représente l'évolution du V_{oc} en fonction de la température (issue de l'évolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 en fonction de la température) de trois cellules solaires de type (1) Mo/CIGSe/(CBD)Zn(O,S)/i-ZnO/ZnO:Al, (2) Mo/CIGSe/(CBD)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ZnO:Al et (3) Mo/CIGSe/(CBD)CdS/i-ZnO/ZnO:Al. L'ensemble de ces mesures a été réalisé après exposition AM1.5 pendant 1 heure à 150 K, afin d'assurer la stabilité des dispositifs et leur convergence vers le modèle à une diode. L'extrapolation des droites à $T = 0$ K permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E_a , qui détermine en première approximation le processus de recombinaison limitant le V_{oc} du dispositif. Pour la structure (2), une énergie d'activation proche de la valeur de la bande interdite est obtenue ($E_{a2} = 1,09$ eV), indiquant en première approximation la prédominance de recombinaisons ayant lieu dans le volume de l'absorbeur (même si $E_a = E_g$ n'exclut pas forcément les recombinaisons interfaciales [MALSTROM 2005]). Cette valeur est cependant légèrement inférieure à celle du dispositif (3), ce qui pourrait être expliqué par une augmentation de la densité de centres de recombinaisons à l'interface CIGSe/Zn(O,S). En revanche, pour la structure (1), l'énergie d'activation est considérablement inférieure à la valeur précédente et indique la présence nette de recombinaisons interfaciales. Même si la méthode ne précise pas de quelle interface il s'agit, l'ensemble de ces résultats laisse supposer que **la barrière limitant le V_{oc} se situe au niveau de la jonction physique Zn(O,S)/i-ZnO.**

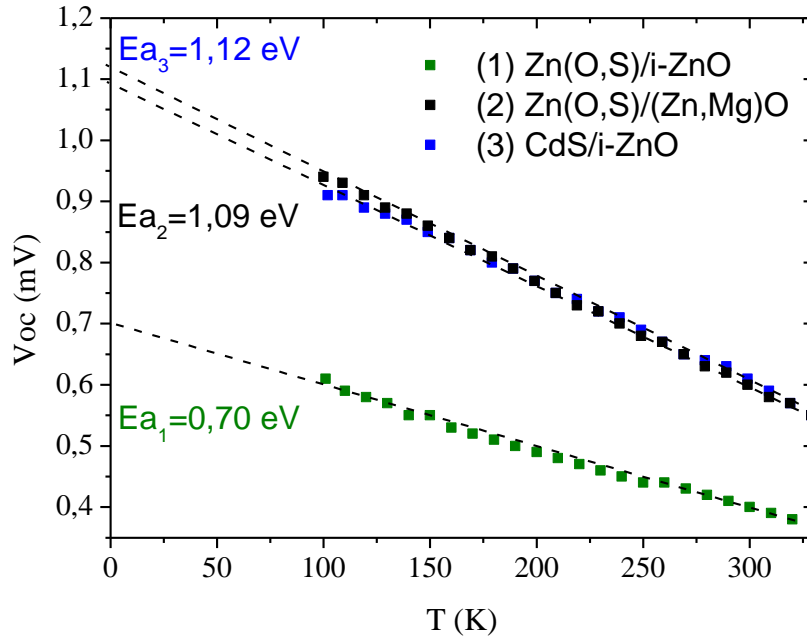


Figure 3.13. Evolution du V_{oc} en fonction de la température extraite des caractéristiques $J(V,T)$ des dispositifs (1), (2) et (3).

La substitution du i-ZnO par du (Zn,Mg)O a également permis d'améliorer la stabilité des cellules sous illumination AM1.5, dont le temps de stabilisation τ passe de 20 à 2 minutes (voir figure 3.14). A l'hypothèse précédente pouvant également contribuer à diminuer le temps d'exposition nécessaire à la stabilisation des dispositifs (par un ancrage plus adapté du niveau de Fermi du CIGSe) s'ajoute le fait que le (Zn,Mg)O possède une largeur de bande interdite supérieure à celle du ZnO et du (CBD std.)Zn(O,S), permettant ainsi d'optimiser la génération de porteurs à partir de la couche tampon. L'augmentation de la quantité de trous injectés par unité de temps dans l'absorbeur mène ainsi à une neutralisation plus rapide des charges négatives constituant la barrière p+ et donc un effet métastable moins important. Une autre explication possible résiderait dans le fait que la couche de (Zn,Mg)O est plus résistive que celle de i-ZnO ($\rho(\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}) = 8.10^3 \Omega.\text{cm} > \rho(\text{ZnO}) = 2.10^2 \Omega.\text{cm}$ par mesure quatre pointes sur substrats de verre). Si l'on considère que le rôle de la couche tampon est d'injecter des charges positives dans l'absorbeur afin de minimiser la barrière p+, une densité trop forte d'électrons dans la couche fenêtre favoriserait la recombinaison de ces porteurs avant qu'ils n'atteignent l'absorbeur. On peut donc supposer que le rôle de la couche fenêtre serait d'éloigner les électrons de l'oxyde transparent conducteur et qu'elle doit dans ce cas être suffisamment résistive pour minimiser les recombinaisons tout en permettant le passage du courant. Les dispositifs avec la couche fenêtre (Zn,Mg)O étant déjà relativement

performants, l'étape de recuit des dispositifs complets n'améliore en revanche que très faiblement l'ensemble de paramètres des cellules. Le remplacement de la couche de i-ZnO par celle de (Zn,Mg)O permet donc de s'affranchir en partie de l'étape de recuit jusqu'alors nécessaire pour améliorer à la fois les rendements et la stabilité des dispositifs, ce qui pourrait s'avérer une solution plus adaptée à la production de modules à base de CIGSe et à couche tampon alternative (CBD)Zn(O,S).

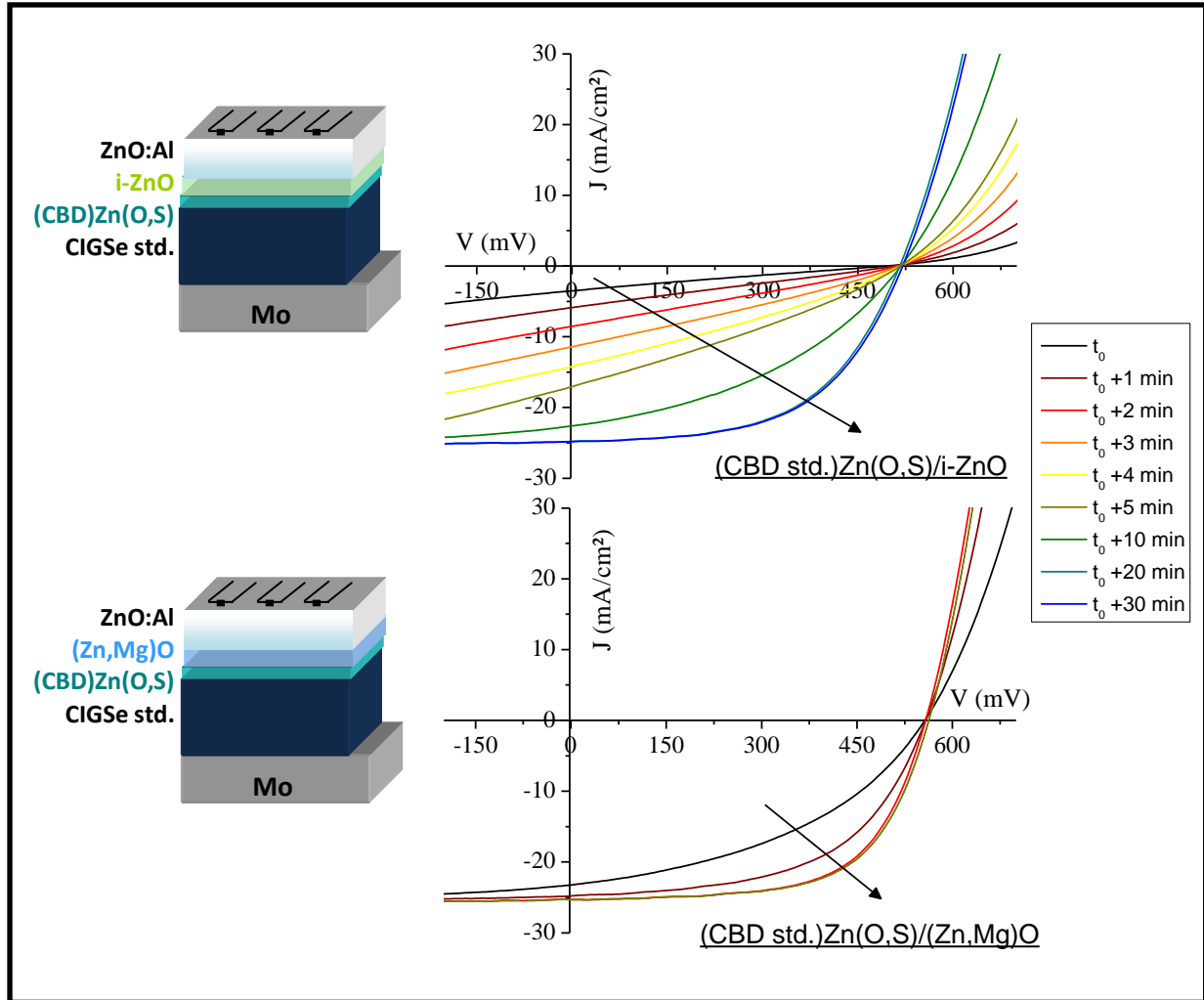


Figure 3.14. Evolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 de cellules à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et couche fenêtre i-ZnO ou (Zn,Mg)O.

❖ Couche fenêtre ZnO:Al

Dans les références [CONTRERAS 2003, KUSHIYA 2009], le contact avant d'oxyde transparent conducteur est déposé directement sur la couche tampon (CBD)Zn(O,S), supprimant ainsi la couche de i-ZnO. Dans notre cas, même avec une couche tampon

relativement épaisse (~ 100 nm) afin d'éviter la mise en contact absorbeur/contact avant, la suppression de la couche de i-ZnO s'avère avoir des conséquences dramatiques sur les performances des dispositifs réalisés avec nos absorbeurs (voir figure 3.15.a). On observe en effet **pour les cellules de structure SLG/Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)/ZnO:Al** une forte augmentation du temps d'exposition nécessaire pour stabiliser la caractéristique électrique sous AM1.5 et, plus surprenant, **le Voc devient également instable sous éclairement**, tout comme le Jsc et le FF. Les performances finales après stabilisation du système sont également légèrement inférieures à celles obtenues avec i-ZnO. Si l'on suppose que l'instabilité sur le Voc provient d'une diminution progressive du taux de recombinaison à l'interface (des mesures du $V_{oc} = f(T)$ avant et après stabilisation des cellules pourrait permettre de vérifier cette hypothèse), une interprétation possible - d'après le modèle p+ - serait de supposer un éloignement progressif de la BV de l'absorbeur de la BC du ZnO:Al par diminution de la distorsion de la structure de bande sous illumination (voir figure 3.15.b). On peut donc supposer que la raison pour laquelle le Voc n'est pas (ou peu) perturbé dans les dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et couche fenêtre i-ZnO ou (Zn,Mg)O est que ces couches fenêtres possèdent des affinités électroniques plus faibles.

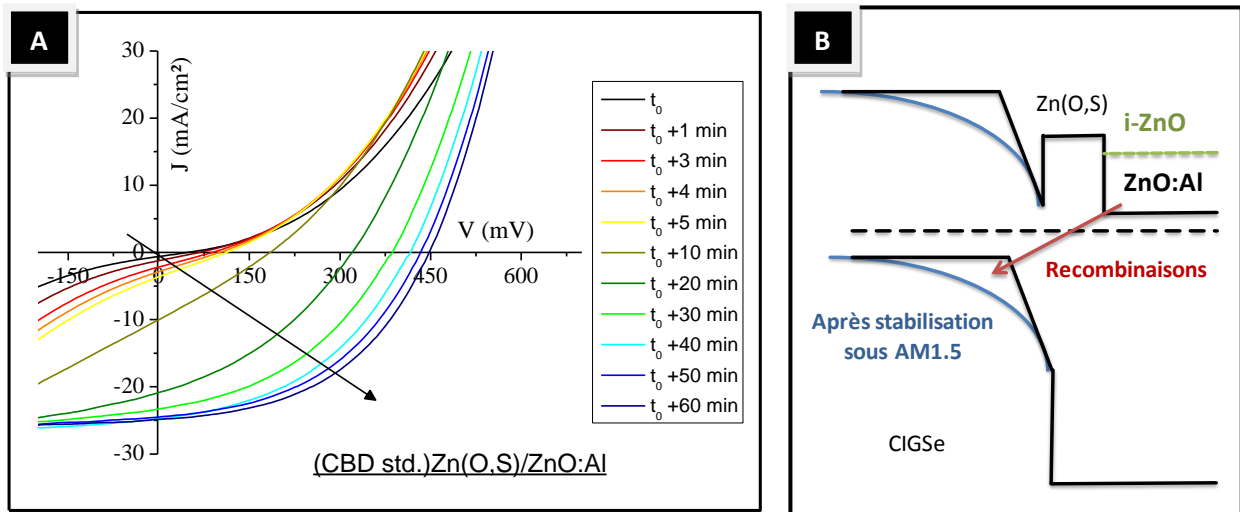


Figure 3.15.a/ Evolution de la caractéristique électrique sous AM1.5 d'une cellule de structure Mo/CIGSe/(CBD std.)Zn(O,S)/ZnO:Al ; **b/** Modèle p+ permettant d'expliquer l'instabilité du Voc.

Afin de déterminer si les modifications observées lors de la suppression de la couche de i-ZnO sont dues au ZnO:Al lui-même ou au fait que les propriétés électriques de nos absorbeurs ne soient pas adaptées à des structures sans couche fenêtre, une étude a été menée

en collaboration avec l'équipe du Pr. Tokio Nakada à l'Aoyama Gakuin University (AGU, Japon), qui a mis au point des structures avec une couche tampon alternative Zn(O,S) à hauts rendements et sans utiliser de couche fenêtre. Dans un premier temps, nous avons réalisé ensemble des cellules solaires utilisant leur absorbeur CIGSe (synthétisés par MBE selon le même procédé que celui utilisé à l'IMN et de composition similaire à nos absorbeurs standard), notre couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et leur contact avant de ZnO:Al (également déposé par pulvérisation cathodique selon un procédé identique au nôtre). Nous avons dans ce cas obtenu des dispositifs relativement stables ($\tau < 2$ minutes) possédant des paramètres électriques proches de la référence avec couche tampon CdS comme le montre la figure 3.16.a et ce malgré le fait que ces dispositifs n'aient pas de couche fenêtre. La divergence entre les résultats obtenus en figure 3.15 et 3.16.a peut s'expliquer par une différence entre les propriétés des deux absorbeurs et/ou des deux contacts avant, puisque d'après le modèle p+ ces deux facteurs peuvent influencer la stabilité et les performances des dispositifs.

En changeant simplement l'absorbeur utilisé (pourtant de propriétés matériau a priori identiques), on observe une diminution du Voc et du FF et une augmentation de τ dans le cas de la cellule à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S), alors que la référence CdS ne semble pas affectée (figure 3.16.b). Ainsi, dans ce cas, les propriétés du contact avant ne sont plus adaptées à l'absorbeur utilisé. De même, si l'on remplace le contact avant de ZnO:Al synthétisé à l'AGU par celui fait à l'IMN pour un absorbeur de l'AGU, la chute de l'ensemble des paramètres électriques et l'augmentation de l'instabilité de la caractéristique électrique sous éclairage de la cellule à couche tampon alternative indique que le couple absorbeur/contact avant n'est pas adéquat (figure 3.16.c), bien que cette substitution ne pose aucun problème dans le cas de la cellule à couche tampon CdS. Cette observation rejoint celle effectuée précédemment sur l'importance de l'interface couche tampon/couche fenêtre dans les dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S). Cette expérience nous a permis de mettre en évidence que **certaines propriétés de l'absorbeur et de la couche fenêtre ne peuvent être considérées séparément pour expliquer les propriétés électriques des dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S)**. Mais de quelle(s) propriété(s) s'agit-il ?

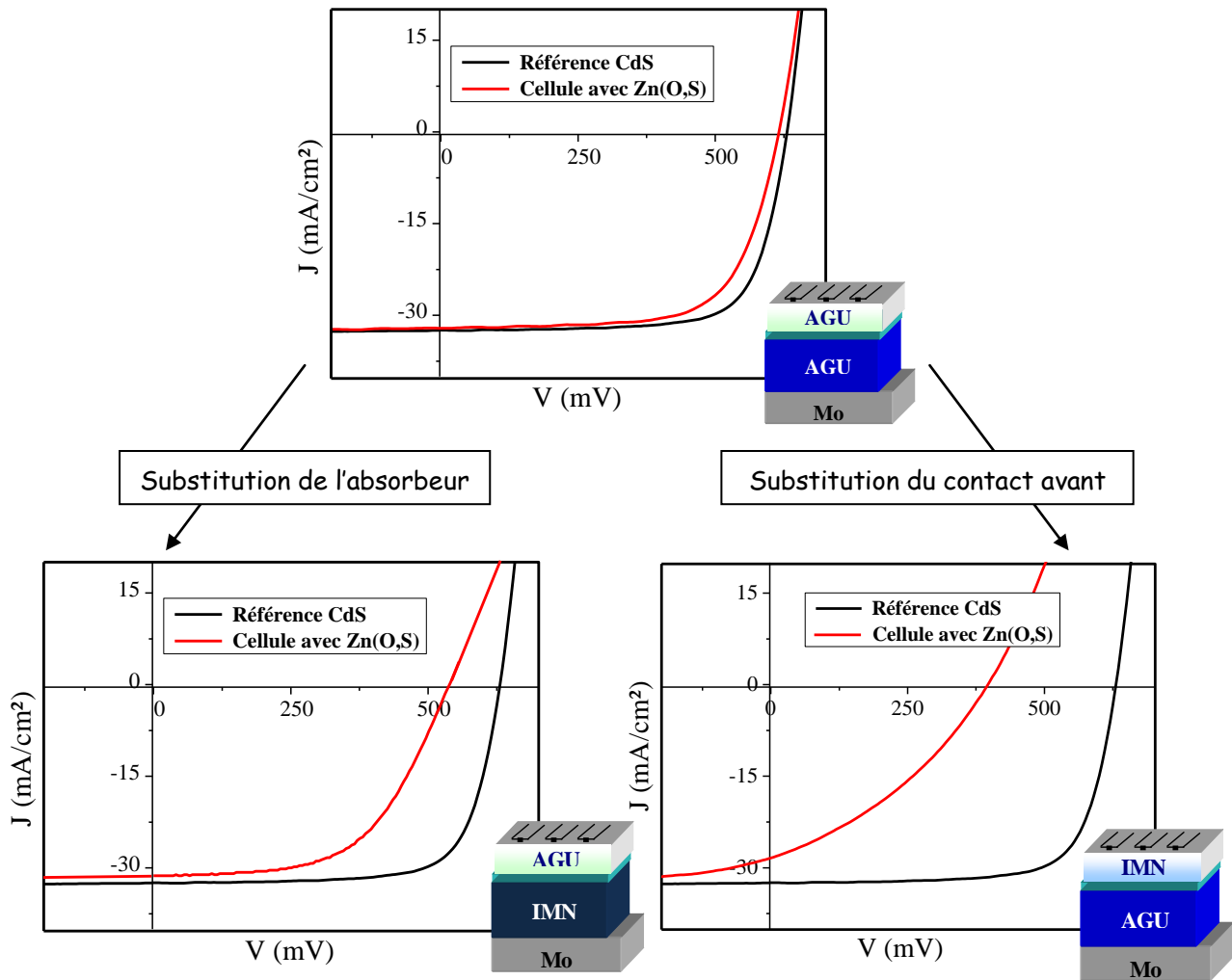


Figure 3.16. Caractéristique $J(V)$ sous AM1.5 après stabilisation des différentes cellules réalisées en collaboration avec l'AGU.

D'après le modèle p^+ , la principale propriété de la couche fenêtre qui pourrait influencer les caractéristiques électriques des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) est la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction du matériau, qui peut avoir deux conséquences :

- (1) **Diminution de la couche p^+** : la modification de la position d'ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur peut permettre de modifier la structure de bande dans le CIGSe; a priori, plus le niveau de Fermi de l'absorbeur est proche de la BC à l'interface avec la couche tampon, plus l'inversion de surface aura un effet néfaste sur la courbure de bande et augmentera la proportion d'accepteurs chargés négativement proche de la surface (fig. 3.11.b); on s'attend dans ce cas à une augmentation du caractère métastable de la cellule ;

- (2) **Meilleure injection de trous:** la modification de la position du niveau de Fermi entraîne une modification du dopage de la couche fenêtre et donc de la densité d'électrons disponibles au voisinage des trous injectés dans l'absorbeur à partir de la couche tampon ; dans ce cas, plus la conductivité de la couche fenêtre est faible, plus l'effet métastable de la cellule diminue.

Afin d'apporter un élément de réponse concernant l'impact de la position du niveau de Fermi de la couche fenêtre sur la caractéristique électrique des cellules à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S), l'expérience suivante a été menée (voir figure 3.17.a). Pour trois échantillons provenant d'une même structure Mo/CIGSe std.(AGU)/(CBD)Zn(O,S), nous avons testé trois couches fenêtre de i-ZnO plus ou moins résistives, de même épaisseur. Pour cela, la couche la plus résistive appelée ZnO:O ($\rho(\text{ZnO:O}) > 10^4 \Omega.\text{cm}$ mesuré par méthode quatre pointes sur substrat de verre) a été synthétisée par PVD sous un mélange Ar/O₂ permettant de diminuer la densité de lacunes d'oxygène majoritairement responsables de la conductivité des couches de i-ZnO. Afin d'éviter cependant la formation d'oxydes à l'interface, les premières secondes de dépôt de la couche fenêtre se font uniquement sous Ar. La couche de i-ZnO standard sera considérée comme de résistivité intermédiaire ($\rho(\text{i-ZnO}) = 2.10^2 \Omega.\text{cm}$). La couche la plus conductrice (ZnO:Zn, $\rho(\text{ZnO:Zn}) = 5.10^1 \Omega.\text{cm}$.) a été déposée sous Ar pur comme la couche de i-ZnO, mais après avoir effectué une étape « d'érosion » de la cible sous Ar permettant de diminuer la densité d'oxygène dans la cible, l'oxygène ayant un rendement de pulvérisation supérieur à celui du zinc. Dans ce cas, on augmente la densité de lacunes d'oxygène présentes dans la couche de ZnO et donc sa conductivité. L'ensemble des dispositifs a été complété par la même couche de ZnO:Al.

La figure 3.17.b présente les caractéristiques électriques sous AM1.5 après stabilisation de la meilleure cellule de chaque dispositif. Comme on peut le constater, ces caractéristiques après stabilisation sont relativement similaires du point de vue du Voc et du Jsc (valeur extraite des mesures EQE). On note cependant une baisse de FF (correspondant à une augmentation de la résistance série) pour la cellule avec la couche fenêtre la plus conductrice. Les mesures ayant été faites après stabilisation, on peut supposer que cet effet pourrait être une conséquence d'une modification de la structure de bande l'absorbeur suite à un ancrage du niveau de Fermi à un niveau énergétique moins adapté car plus proche de la BC (comme dans le cas de la comparaison i-ZnO/(Zn,Mg)O).

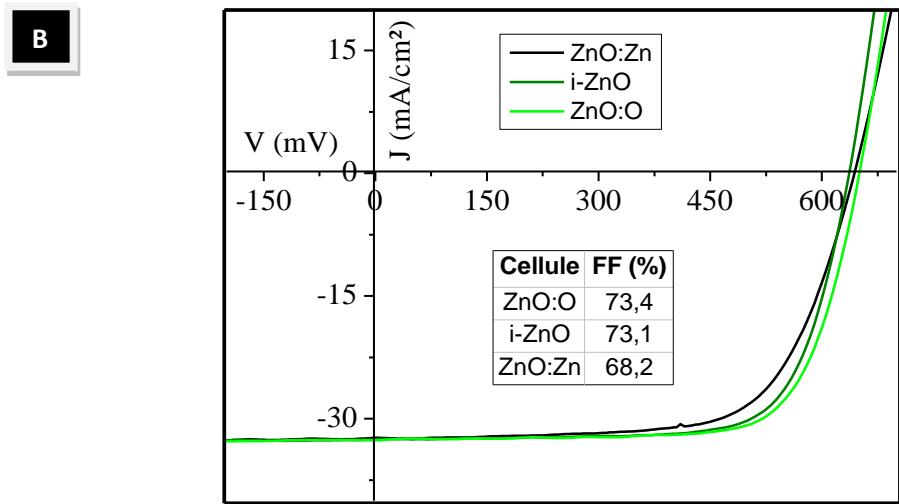
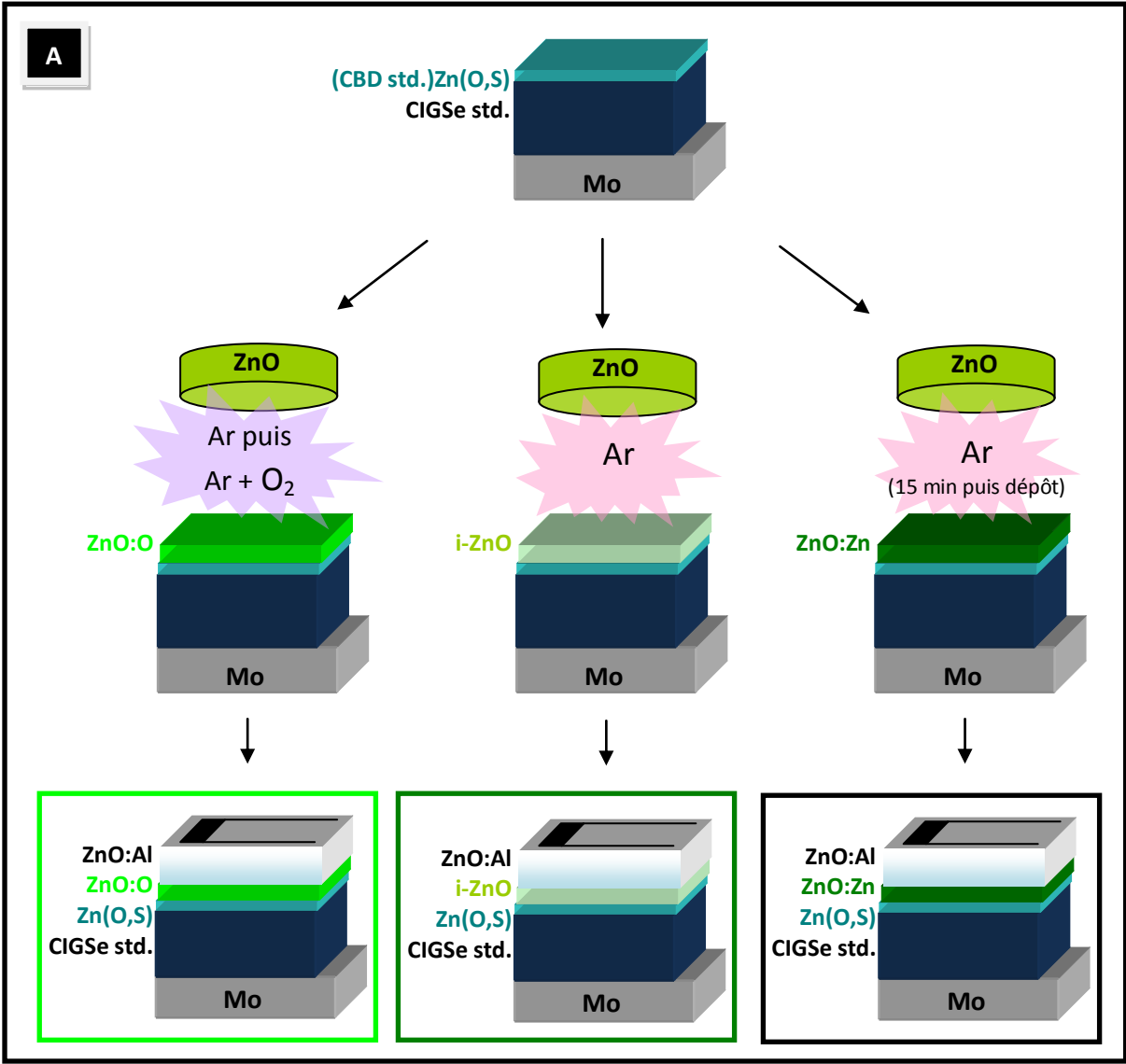


Figure 3.17.a/ Schéma représentant les différents échantillons analysés lors de l'étude de l'influence de la résistivité de la couche fenêtre ; **b/** Caractéristiques électriques sous AM1.5 des cellules solaires à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et couche fenêtre ZnO:O, i-ZnO ou ZnO:Zn.

Si l'on observe l'évolution du FF normalisé en fonction du temps d'exposition AM1.5 de ces différentes cellules (figure 3.18.a), on remarque également que plus la résistivité de la couche fenêtre augmente, plus le temps de stabilisation diminue. On pourrait donc penser que la diminution de la densité d'électrons dans la couche fenêtre permet de passiver plus rapidement la couche p+ et que cette observation confirme les hypothèses faites précédemment. Cependant, si l'on observe la caractéristique électrique de ces couches **sous « lumière rouge »** (filtre $\lambda > 550$ nm), **la cellule avec la couche fenêtre de ZnO:O ne présente pas de distorsion** (ou effet double diode). Il semble même que plus la conductivité de la couche fenêtre est élevée, plus la distorsion est visible. D'après le modèle p+, cet effet double-diode est dû à la barrière p+ (non passivée dans le cas d'une exposition sous lumière rouge). Il semble donc que dans le cas de la couche fenêtre de type ZnO:O, la barrière p+ soit largement diminuée, voir inexistante. Dans ce cas, la diminution du temps nécessaire à la stabilisation du système ne serait pas causée par une augmentation de la cinétique d'injection de trous à partir de la couche tampon dans l'absorbeur, mais d'une diminution directe de la barrière p+, ce qui validerait l'hypothèse (1) faite auparavant. Une autre explication possible proviendrait du fait que les défauts accepteurs formés dans le CIGSe, déjà présents à l'obscurité, se formeraient par capture des électrons présents à proximité de l'absorbeur, dans la couche fenêtre de i-ZnO. Par conséquent, l'augmentation du taux de dopage de la couche fenêtre aurait pour conséquence d'augmenter la densité d'accepteurs de la couche p+.

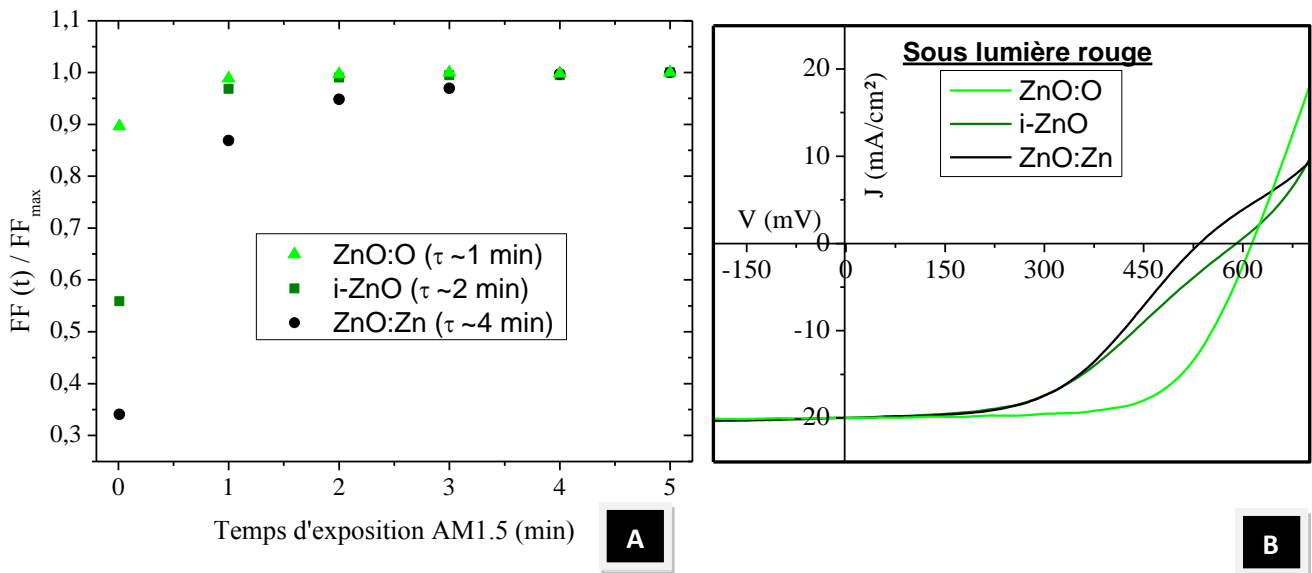


Figure 3.18.a/ Evolution du FF normalisé en fonction du temps d'exposition AM1.5 des trois cellules étudiées en figure 3.17 ; **b/** Caractéristiques électriques sous « lumière rouge » des cellules solaires à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) et couche fenêtre ZnO:O, i-ZnO ou ZnO:Zn.

Au cours de cette partie consacrée à l'étude de l'impact de la couche fenêtre sur les propriétés électriques des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S), nous avons pu mettre en évidence l'influence de la structure de bande de la couche fenêtre (niveau de Fermi, largeur de bande interdite, affinité électronique) sur la stabilité des cellules sous illumination. Nous avons également montré qu'adapter une couche fenêtre à un absorbeur donné permettait de modifier directement les propriétés électriques de l'absorbeur, ce qui constitue une voie possible pour obtenir des dispositifs plus stables et plus performants. Si le modèle p+ s'avère exact, l'autre voie serait d'adapter directement les propriétés du CIGSe pour faire en sorte de minimiser la densité de défauts complexes amphotères.

III.A.4. Optimisation des propriétés de l'absorbeur

❖ Influence du taux de cuivre dans l'absorbeur

Au cours des parties précédentes, nous avons émis l'hypothèse de la présence d'une couche de forte densité en défauts de type accepteurs, proche de la surface du CIGSe, permettant d'expliquer la majorité des observations effectuées sur les dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S). Ces défauts proviendraient de centres complexes, formés entre autres à partir des lacunes de cuivre V_{Cu} . En théorie, on s'attendrait à pouvoir réduire le caractère métastable des cellules en utilisant des absorbeurs à teneur en Cu proche de la stœchiométrie.

Afin de mettre en évidence les effets de la densité de V_{Cu} dans le CIGSe, des absorbeurs à différents taux de cuivre ont été synthétisés suivant un protocole standard décrit en annexe III. Les échantillons contenant des taux de cuivre différents (échantillons appelés - - Cu pour le plus pauvre en cuivre, -Cu pour celui de composition intermédiaire et Cu pour le plus riche) ont été obtenus durant le même dépôt par variation de la durée de la 3^{ème} étape grâce à l'utilisation d'un cache substrat. L'étude a été réalisée pour une teneur en gallium de l'ordre de 30 %. La figure 3.19.a présente les mesures EDX faites sur les trois absorbeurs et montre que le taux de cuivre mesuré semble dépendre de la tension d'accélération du faisceau d'électrons utilisé pour la mesure (*i.e.* de la profondeur d'analyse). Il semble en effet que, conformément à la littérature, on observe un taux de cuivre en surface de l'absorbeur inférieur à celui du volume du matériau [SCHMIDT 1993]. Les analyses en spectroscopie Raman ($\lambda_{vert} = 514 \text{ nm}$) révèlent également une augmentation de l'intensité du pic caractéristique de la phase $CuIn_3Se_5$ (mode de vibration à 153 cm^{-1}) lorsque le taux de cuivre de l'échantillon analysé diminue (voir figure 3.19.b). On peut donc supposer que les trois absorbeurs synthétisés possèdent bien une densité d'anti-sites de cuivre en surface du CIGSe différente.

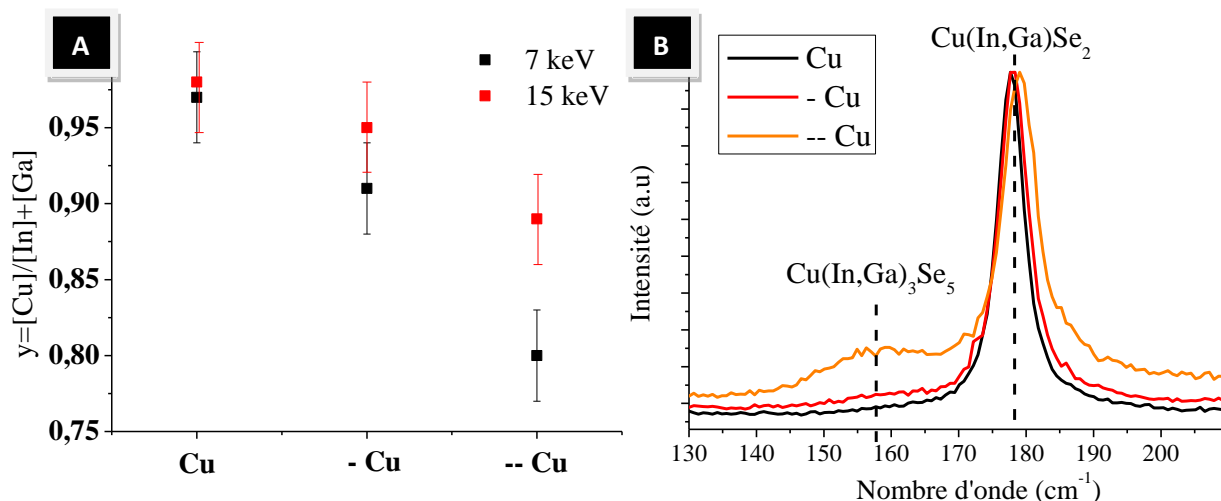


Figure 3.19. a/ Taux de cuivre calculés à partir de mesures EDX à 7 keV et 15 keV pour les trois absorbeurs étudiés; b/ Evolution du spectre Raman en fonction du rapport y .

Le tableau 3.1 présente les paramètres des meilleures cellules solaires obtenues pour les différents absorbeurs utilisés et des couches tampon (CBD std.)Zn(O,S) ou CdS. Afin de mettre en exergue l'impact du taux de cuivre, les couches tampon (CBD)Zn(O,S) utilisées sont peu épaisses (30 nm) et on utilise une couche fenêtre i-ZnO. La baisse de la teneur en cuivre dans l'absorbeur a un effet différent sur les caractéristiques des cellules suivant la nature de la couche tampon. Pour les cellules de référence avec CdS, la baisse de la concentration en cuivre entraîne une légère diminution du Voc et du FF, l'effet sur le Jsc n'étant pas très significatif. Cette diminution pourrait être imputable à la baisse du taux de cuivre dans le volume de l'absorbeur qui entraînerait une baisse de la conductivité de la couche CIGSe [VIRTUANI 2006]. La baisse de Voc observée serait donc dans ce cas associée à une augmentation des recombinaisons dans le volume de l'absorbeur.

Cellule	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	τ (min)
(Cu)-CdS	620	31,2	74,4	14,4	---
(Cu)-Zn(O,S)	550	31,7	69,7	12,2	4
(-Cu)-CdS	618	31,4	74,0	14,3	---
(-Cu)-Zn(O,S)	544	31,5	67,7	11,6	10
(--Cu)-CdS	610	31,2	72,7	13,8	---
(--Cu)-Zn(O,S)	541	31,4	65,1	11,1	60

Tableau 3.1. Paramètres électriques des meilleures cellules obtenues après stabilisation sous AM1.5 en fonction du taux de cuivre dans l'absorbeur, pour chacune des couches tampon.

Pour les cellules à couches tampon Zn(O,S), diminuer la teneur en cuivre dans l'absorbeur entraîne également une légère baisse du Voc et une diminution plus conséquente du FF une fois les cellules stabilisées. Mais on observe surtout **une forte augmentation de l'instabilité du Jsc et du FF avec la diminution du taux de cuivre de l'absorbeur**. La figure 3.20 présente les mesures de rendement quantique réalisées sur les différents dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S). Les faibles courants observés pour ces dispositifs avant stabilisation proviennent d'un niveau de EQE plus faible sur toute la gamme de longueurs d'ondes et pourrait donc s'expliquer par la présence d'une barrière à l'interface CIGSe/Zn(O,S). Après recuit des cellules à 200° C à l'air pendant 10 min, on observe une augmentation des EQE (*i.e.* une diminution de la barrière bloquant les photoélectrons), mais l'effet du taux de cuivre reste marqué. Cette augmentation du EQE se traduit par une diminution du caractère métastable des échantillons.

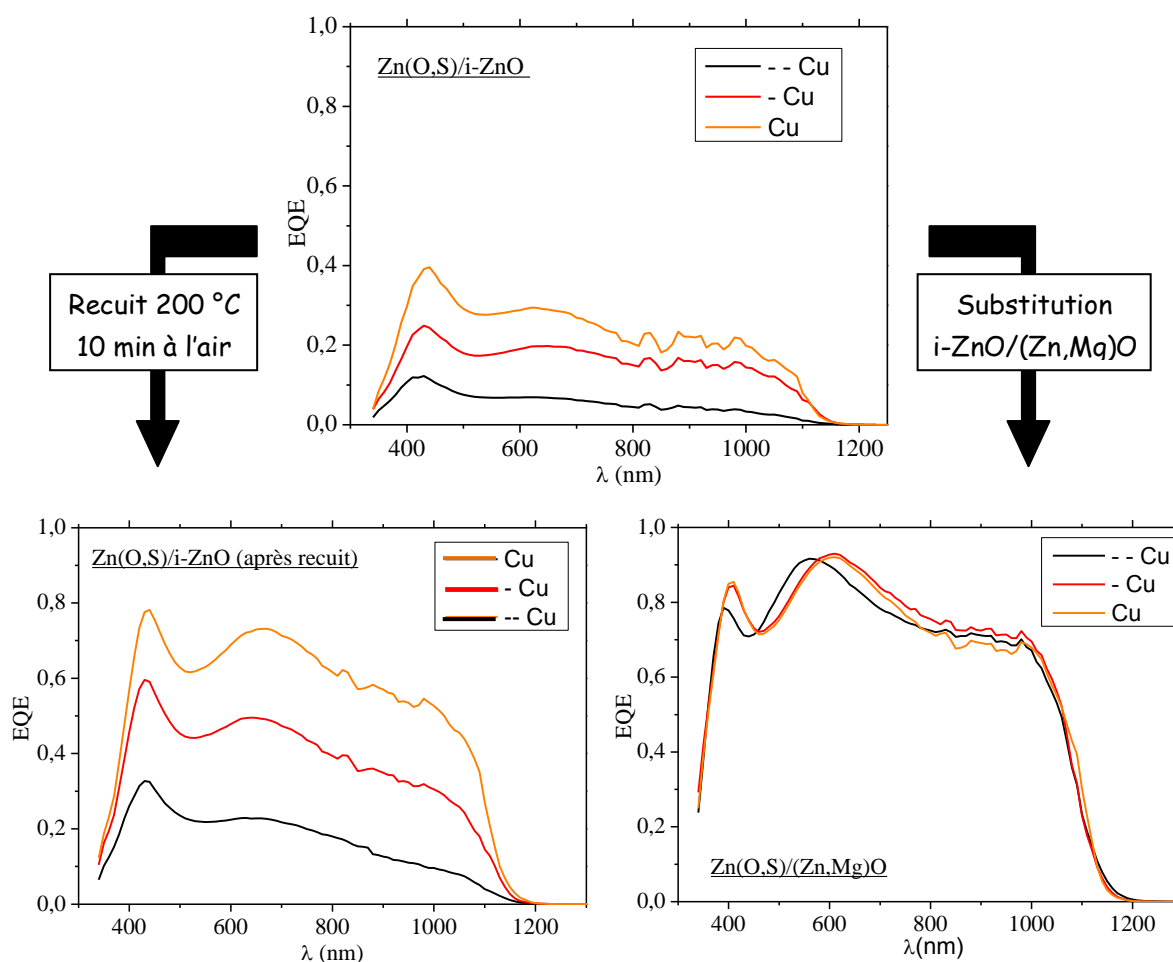


Figure 3.20. Rendements quantiques des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S) pour différents taux de cuivre, avant et après recuit, et lorsque l'on substitue la couche fenêtre de $i\text{-ZnO}$ par du $(\text{Zn,Mg})\text{O}$.

Conformément à nos précédentes observations sur l'impact de la couche fenêtre sur les propriétés électriques des cellules à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S), lorsque l'on modifie la nature de la couche fenêtre en remplaçant le i-ZnO par du (Zn,Mg)O, on observe une disparition de l'effet du taux de cuivre sur le EQE des cellules. On obtient alors des rendements quantiques comparables à ceux obtenus avec la couche tampon CdS, ne dépendant pas du taux de cuivre et n'ayant donc pas d'effet marquant sur le J_{sc} comme observé sur les caractéristiques $J(V)$ des dispositifs.

Encore une fois, ces observations peuvent être expliquées par le modèle p^+ . D'après ce modèle, les défauts complexes composés à partir des lacunes de cuivre seraient notamment concentrés à la surface du CIGSe. On peut ainsi présumer que dans notre cas, un écart important à la stoechiométrie accentuerait le dopage proche de la surface pouvant aller jusqu'à la formation de la couche barrière de type p^+ . Cette couche barrière peut expliquer l'augmentation du temps de stabilisation sous AM1.5 avec la déplétion en cuivre: plus la densité de défauts complexes est élevée, plus la couche tampon doit fournir de trous pour passer cette barrière. Il est également intéressant de souligner que des simulations portant sur l'impact de la densité d'accepteurs à l'interface absorbeur/couche tampon conduisent aussi à une baisse du FF avec l'augmentation de la densité d'accepteurs (voir figure 3.21) [ZABIEROWSKI 2010]. Ces résultats confirment ceux obtenus sur les cellules à jonction CIGSe/CdS avec des absorbeurs possédant différentes teneurs en cuivre, pour lesquels la distorsion sous lumière rouge augmente avec la diminution du taux de cuivre [STANKIEWICZ 2009]. Lors du recuit, deux effets permettant de diminuer cette barrière p^+ peuvent avoir lieu : la passivation d'une partie de ces défauts accepteurs (par exemple par diffusion d'atomes de Zn comblant une partie des lacunes de cuivre, ou la passivation des lacunes de sélénium) et/ou la modification de la couche de i-ZnO (dont la conductivité joue sur les métastabilités). Une autre remarque intéressante peut être faite à partir de l'observation sur la substitution du i-ZnO par du (Zn,Mg)O qui a pour effet d'éliminer cette barrière : si l'on suppose que cet effet résulte d'un ancrage du niveau de Fermi adapté à la deuxième interface, on peut alors en déduire que ce phénomène permet de réduire les métastabilités quelle que soit la densité d'accepteurs initiale. D'un point de vue industriel, il est en outre plus facile d'effectuer cette substitution que de contrôler précisément le taux de cuivre de l'absorbeur pour être au plus près de la stoechiométrie en cuivre sans toutefois la dépasser.

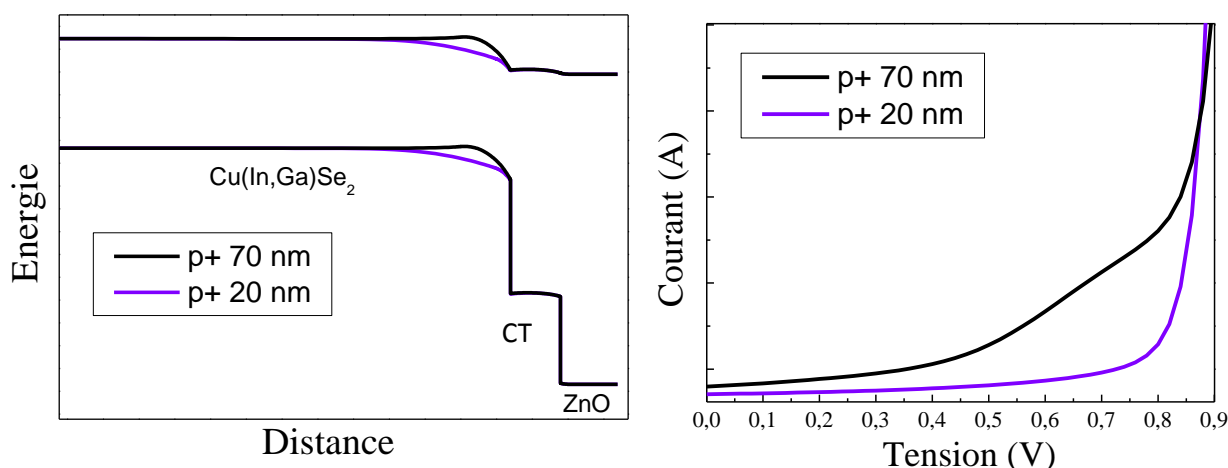


Figure 3.21. Simulations à partir du modèle p^+ sur l'impact de la densité d'accepteurs en surface du CIGSe sur les caractéristiques $J(V)$ des cellules solaires correspondantes (structure de bande pour $V = 0,7$ V)[ZABIEROWSKI 2010].

On peut donc interpréter l'ensemble de ces résultats à partir du taux de lacunes de cuivre en surface de l'absorbeur. Cependant, la densité d'accepteurs formés ne dépend pas uniquement du taux de cuivre. Platzer-Bjorkman *et al* ont également démontré dans le cas des dispositifs à couches tampon (ALD)Zn(O,S) l'importance de la suppression de sélénium lors de la croissance de l'absorbeur sur les performances des cellules, permettant d'éviter la formation de lacunes de sélénium intervenant également dans les défauts complexes amphotères [PLATZER-BJORKMAN 2010]. Ces résultats expliquent également pourquoi dans la littérature les caractéristiques électriques des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) peuvent être très différentes, même pour une couche fenêtre identique.

III.A.5. Couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S)

Après l'optimisation des paramètres physiques liés à la couche tampon, à la couche fenêtre et à l'absorbeur, l'impact des conditions de croissance de la couche de (CBD)Zn(O,S) sur les performances électriques des dispositifs a été étudié. Le procédé alternatif développé dans le chapitre II permet l'obtention de couches minces (CBD alt.)Zn(O,S) de propriétés de volume et d'interface quasi-identiques à celles des couches (CBD std.)Zn(O,S) pour un temps de dépôt trois fois plus court. Cependant, l'augmentation de la vitesse de croissance ainsi que l'impact du peroxyde d'hydrogène sur l'absorbeur peuvent s'avérer néfaste pour les performances électriques des dispositifs utilisant une couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S). Cette partie a pour objectif de vérifier le potentiel d'application de ces couches minces en tant que couche tampon au sein des cellules solaires à absorbeur CIGSe standard.

La figure 3.22 présente la caractéristique électrique de deux cellules de structure identiques dont seul le procédé utilisé pour synthétiser la couche tampon (CBD)Zn(O,S) diffère. Les deux couches tampon utilisées ont approximativement la même épaisseur (30 nm) et une couche fenêtre de (Zn,Mg)O a été utilisée afin de limiter l'impact de la deuxième interface sur le Voc du dispositif. Hormis la légère différence de Voc, les deux cellules ont des performances électriques similaires. Leurs caractéristiques $J(V)$ ne présentent pas non plus de différence concernant leur stabilité sous éclairement AM1.5. Il en est de même pour leur rendement quantique.

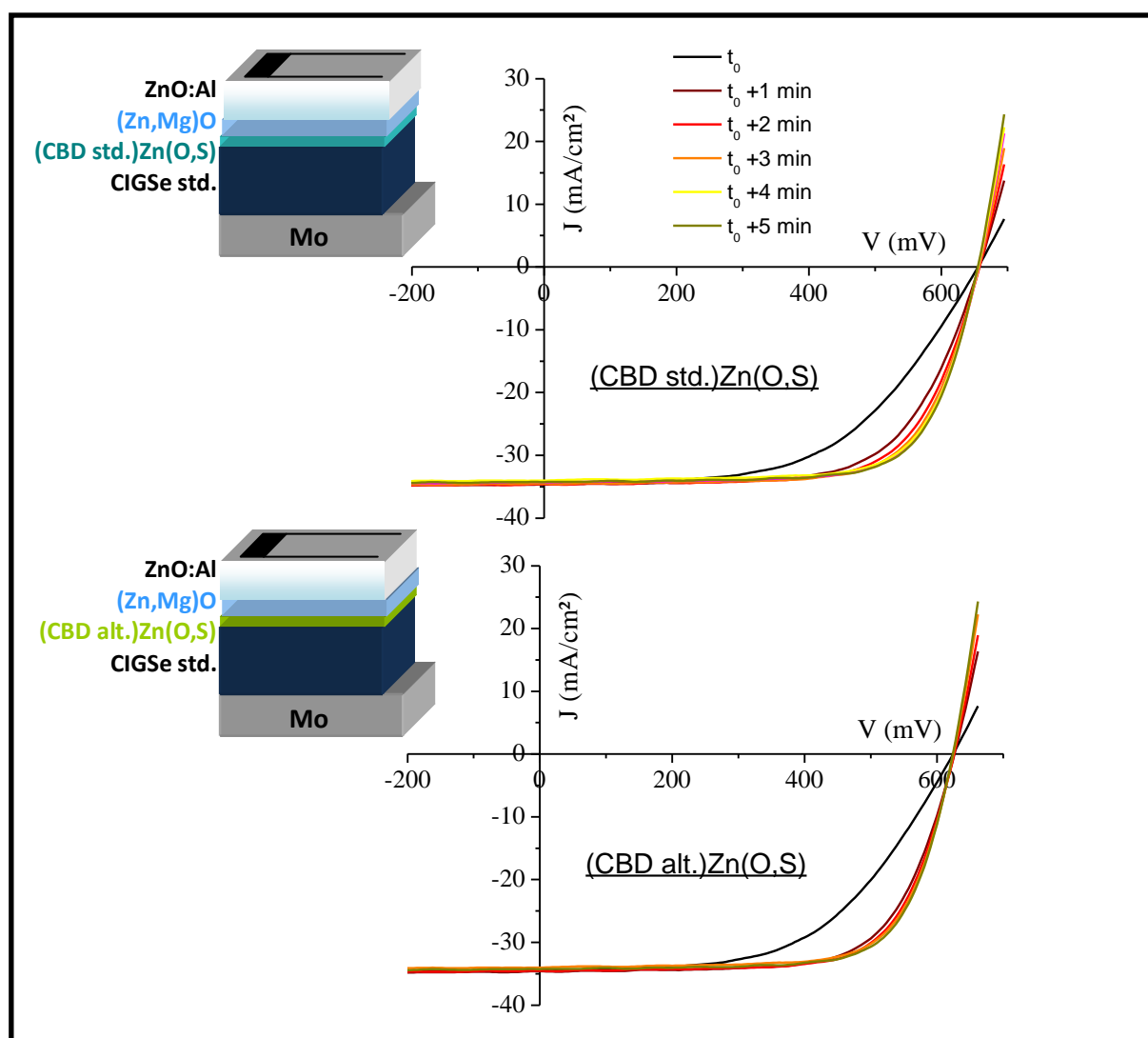


Figure 3.22. Caractéristique $J(V)$ sous AM1.5 des dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) ou (CBD alt.)Zn(O,S).

Cette diminution du Voc dans le cas du dispositif à couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S) peut être expliquée de diverses façons. Elle peut soit provenir d'une légère différence de

composition entre les deux absorbeurs provenant du gradient In/Ga (hypothèse supportée par le léger décalage de la limite du QE aux grandes longueurs d'ondes dans le cas du dispositif avec la couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S)), soit provenir d'une légère augmentation du taux de recombinaison à la première interface (absorbeur/couche tampon) suite à la modification de cette zone. Cependant, le tracé de l'évolution du Voc en fonction de la température de ces deux cellules obtenues par mesures $J(V,T)$ ne révèle aucune différence majeure entre les deux valeurs extrapolées à $T = 0$ K, proche de la valeur de la largeur de la bande interdite du CIGSe utilisé (voir figure 3.23). Il semble donc que **le mécanisme de recombinaison à l'interface ne soit pas favorisé dans le cas de la structure avec la couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S), malgré l'utilisation de peroxyde d'hydrogène**. Ce procédé pourrait donc tout à fait être employé lors de la fabrication de modules à base de CIGSe et couche tampon alternative (CBD)Zn(O,S). Afin de vérifier l'homogénéité de ces résultats, une étude statistique a été réalisée sur un substrat de dimension $7,5 \times 2,5$ cm² (soit 28 cellules) avec absorbeur CIGSe standard et couche tampon (CBd std.)Zn(O,S) ou (CBD alt.)Zn(O,S).

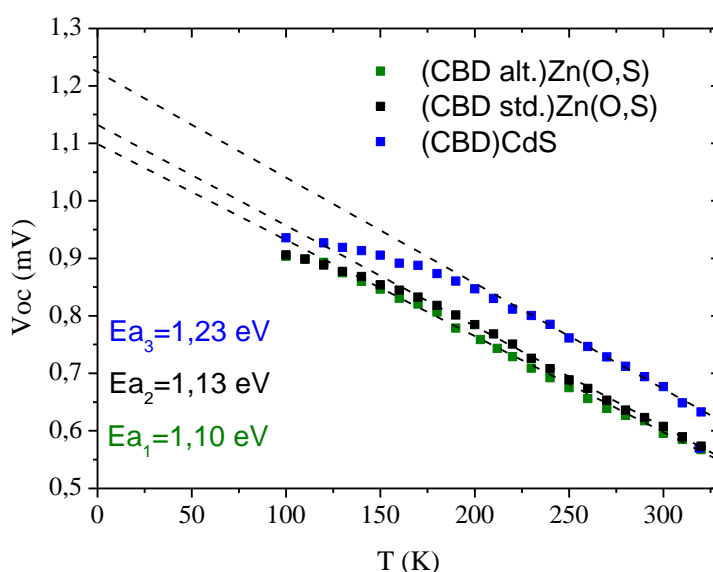


Figure 3.23. Evolution du Voc en fonction de la température extraite des caractéristiques $J(V,T)$ des dispositifs à couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) ou (CBD alt.)Zn(O,S).

Comme on peut le voir en figure 3.24, l'étude statistique réalisée sur les Voc et FF des cellules (la valeur du Jsc, trop sensible à la dimension de la cellule étudiée, n'a pas été prise en compte) montre une large distribution des valeurs dans chaque cas, qui ne semble pas dépendre du procédé utilisé. L'augmentation de la quantité de précipité de ZnS formé dans le bain dans le cas du protocole avec H₂O₂ ne semble donc pas non plus diminuer l'homogénéité

des performances électriques des cellules, le rinçage à l'ammoniaque permettant de diminuer la probabilité d'incorporation de colloïdes dans les couches. Cependant, ces distributions restent plus larges que celles observées dans le cas des dispositifs à couche tampon CdS, ces derniers étant plus tolérants vis-à-vis des inhomogénéités de l'absorbeur ou la couche fenêtre. En revanche, l'étude de la stabilité des dispositifs après trois mois de stockage en dessiccateur a révélé une légère augmentation et homogénéisation du FF (ce qui suggérerait une évolution au cours du temps des défauts complexes) ; il semblerait donc que **l'utilisation d'une couche tampon alternative (CBD)Zn(O,S) ne nuise pas à la stabilité dans le temps des cellules**. Les mesures EQE ont également montré que les améliorations apportées après recuit sur la collecte aux grandes longueurs d'onde sont conservées.

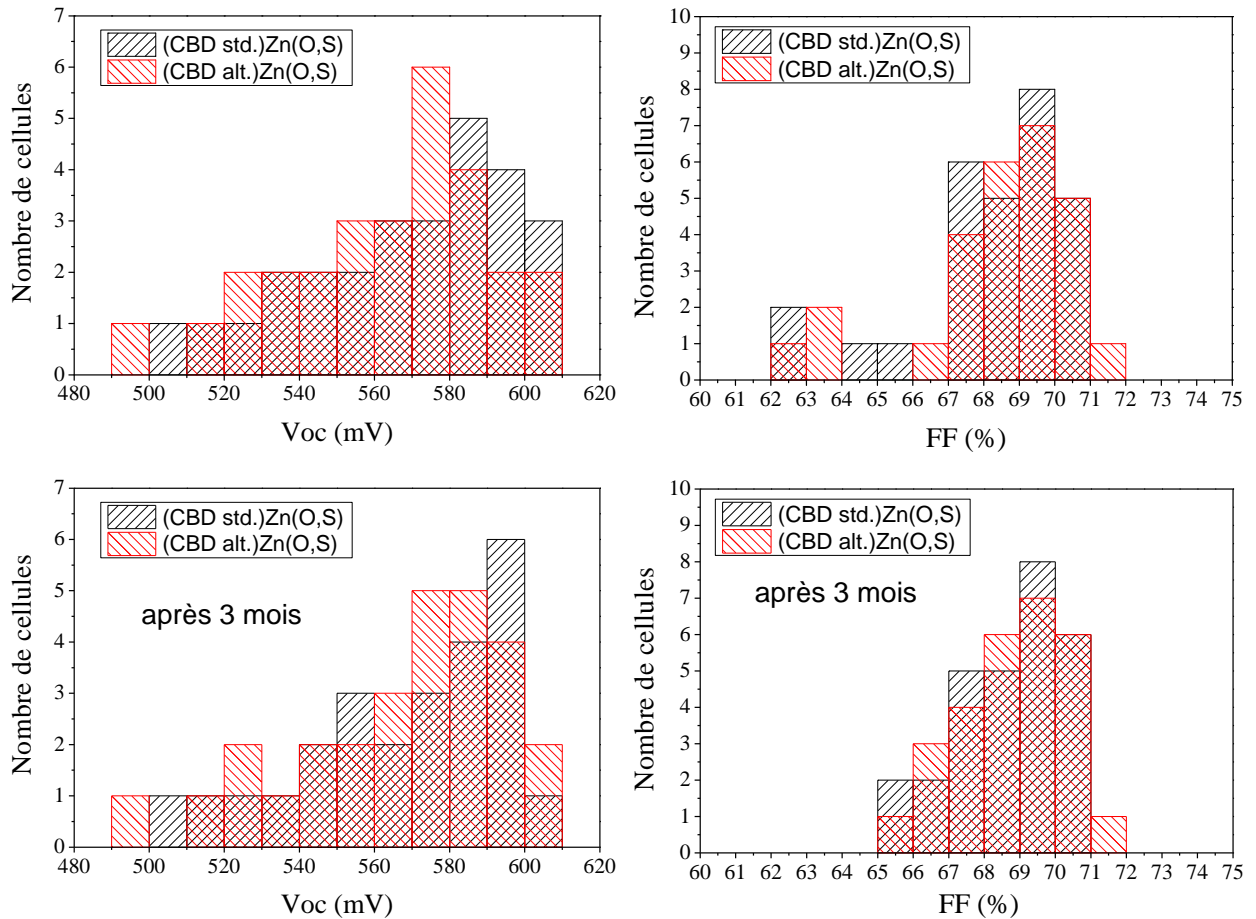


Figure 3.24. Variations statistiques des Voc et FF de deux séries de cellules à absorbeur CIGSe standard et couche tampon (CBD std.)Zn(O,S) ou (CBD alt.)Zn(O,S), avant et après trois mois de stockage en dessiccateur.

III.A.6. Conclusion partielle

Au cours de ce sous-chapitre, nous avons pu mettre en évidence plusieurs phénomènes concernant les dispositifs à absorbeur CIGSe standard et couche tampon (CBD)Zn(O,S) :

- (1) L'ensemble des performances électriques est plus sensible que dans le cas du CdS aux propriétés de la couche fenêtre et de l'absorbeur; en revanche, les légères différences d'épaisseur ou de composition de la couche tampon ne semblent pas limiter le rendement de ces dispositifs, d'où la grande diversité de conditions d'élaboration et de propriétés de couche tampon (CBD)Zn(O,S) rencontrée dans la littérature;
- (2) Ces dispositifs possèdent un caractère métastable réversible permettant en règle générale d'améliorer le J_{sc} et le FF de la cellule après exposition avec une source lumineuse contenant des photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite de la couche tampon ;
- (3) La couche tampon (CBD)Zn(O,S) n'est pas photodopée mais sa structure permet d'éviter le blocage des photoélectrons, normalement dû au CBO à l'interface avec le CIGSe;
- (4) Le temps nécessaire à la stabilisation des dispositifs sous éclairement AM1.5 diminue avec l'épaisseur de la couche tampon, le recuit de l'interface Zn(O,S)/i-ZnO, la substitution du i-ZnO par du (Zn,Mg)O (ou du ZnO:O), le traitement du dispositif sous UV ou l'utilisation de CIGSe proche de la stœchiométrie en cuivre;
- (5) L'utilisation du (Zn,Mg)O à la place du i-ZnO permet d'augmenter l'ensemble des paramètres électriques après stabilisation et notamment le Voc par diminution des recombinaisons à la deuxième interface.

L'ensemble de ces phénomènes a pu être expliqué en adaptant le modèle p+ au cas des cellules solaires à jonction CIGSe/(CBD)Zn(O,S). Nous avons supposé en accord avec ce modèle la diminution de la barrière p+ par injection de trous provenant de la couche tampon et la faible vitesse de stabilisation des dispositifs nous a également permis d'étudier l'importance de la présence de défauts à l'interface couche tampon/couche fenêtre et/ou de la position d'ancrage du niveau de Fermi dans ce modèle. L'ensemble de ces résultats est résumé en figure 3.25.a et a mené à l'obtention de la cellule record réalisées au laboratoire avec une couche tampon alternative présentée en figure 3.25.b.

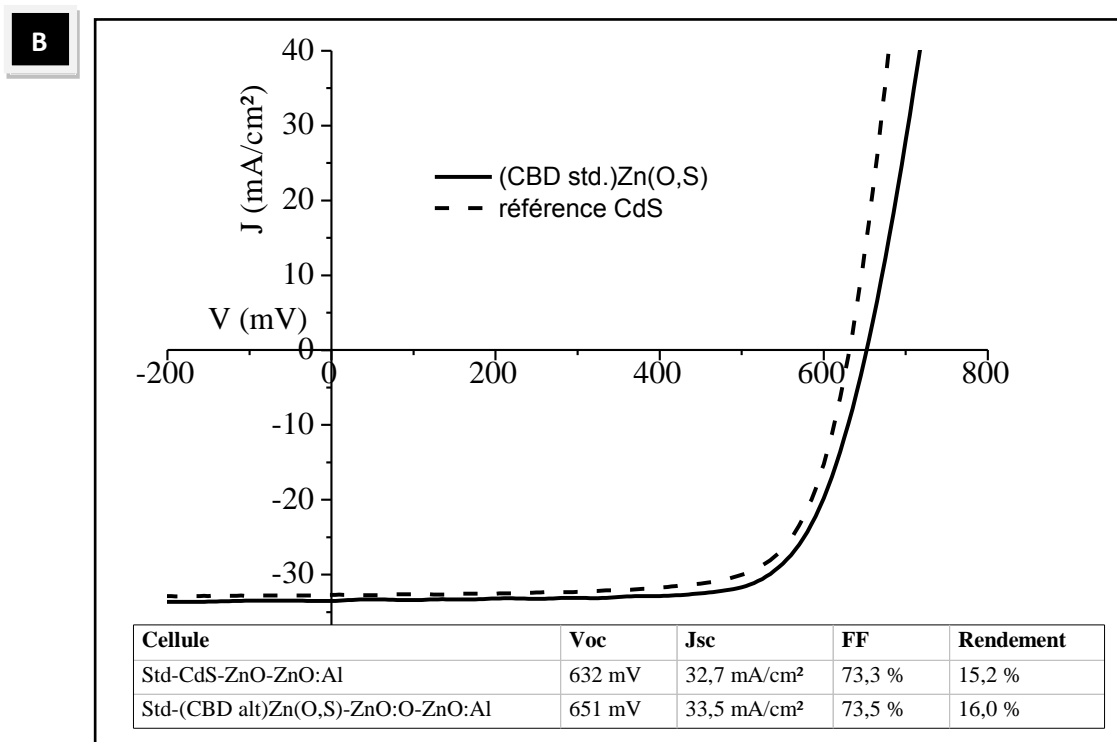
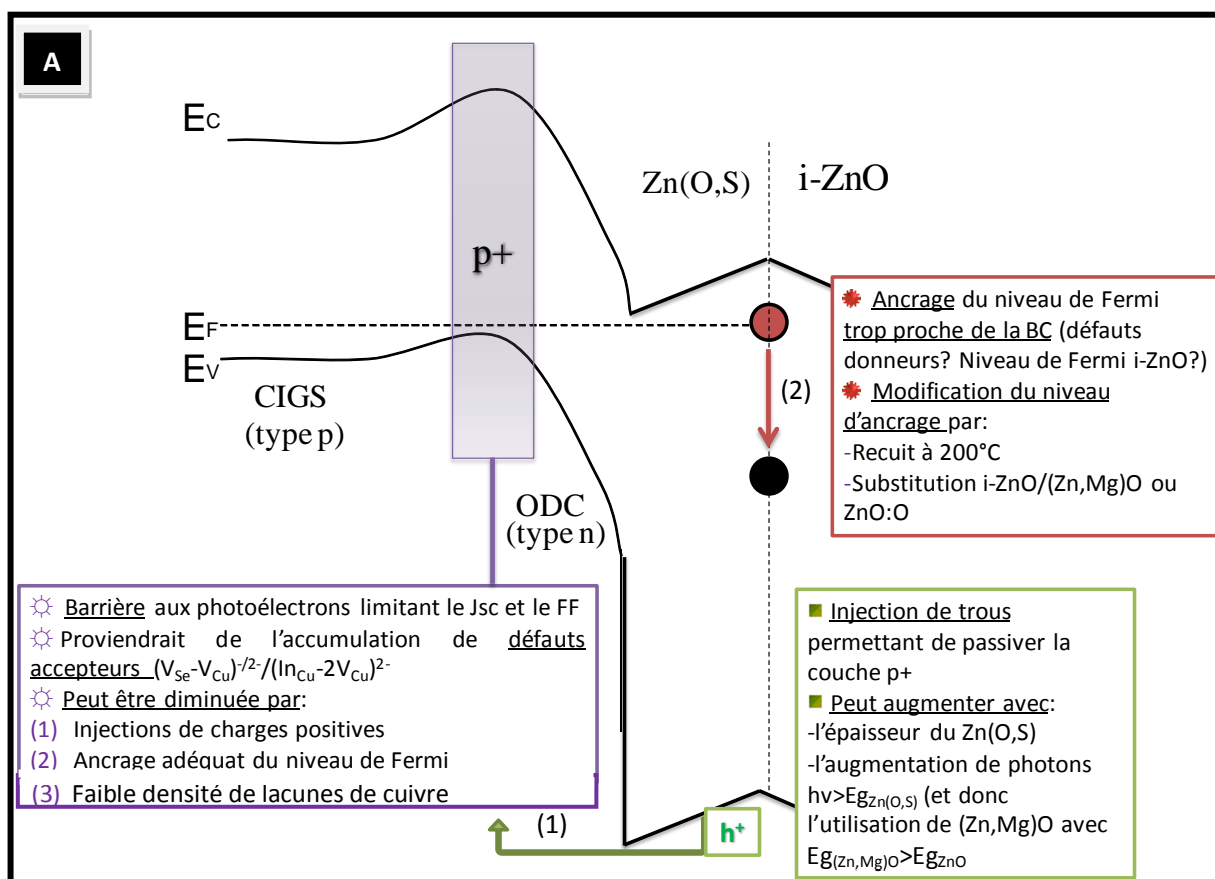


Figure 3.25.a/Récapitulatif des différentes observations réalisées durant ce sous-chapitre et de leur interprétation en fonction du modèle p+ ; b/ Performances électriques de la cellule record faite au laboratoire avec couche tampon (CBD alt.)Zn(O,S) et absorbeur CIGSe standard (sans couche anti-reflet).

III.B. Cellules solaires à couche tampon (PVD)Zn(O,S)

Comme nous l'avons vu au cours de la partie précédente, les couches tampon (CBD)Zn(O,S) permettent après adaptation de l'absorbeur et de la couche fenêtre d'obtenir des rendements de conversion équivalents à ceux obtenus avec des cellules à couche tampon CdS. Toutefois, une technique de dépôt de la couche tampon par voie physique serait plus adaptée au milieu industriel. Nous avons vu au cours du chapitre II que la technique de synthèse des couches minces de Zn(O,S) influence fortement la structure et les propriétés optoélectronique des couches. Qui plus est, le dépôt par bain chimique possède l'avantage de nettoyer la surface de l'absorbeur avant le dépôt de la couche tampon. Le passage de la couche tampon (CBD)Zn(O,S) à celle de (PVD)Zn(O,S) n'est donc pas trivial. Afin d'évaluer le potentiel des couches minces de Zn(O,S) déposées par PVD en tant que couches tampon alternatives, ces dernières ont été intégrées à des dispositifs de structure standard SLG/Mo/CIGSe/CT/i-ZnO/ZnO:Al/grille (Ni/Al), en comparant des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) de teneur en soufre et d'épaisseur équivalentes à celles d'une couche tampon de Zn(O,S) déposée par CBD. Les substrats SLG/Mo/CIGSe utilisés sont identiques, aux écarts de composition près. Afin de s'assurer que les effets observés proviennent bien d'une modification de la couche tampon et non des propriétés de surface de l'absorbeur, le substrat de CIGSe utilisé pour le dépôt de (PVD)Zn(O,S) a été rincé à l'ammoniaque (1 M) afin d'éliminer les oxydes de gallium et d'indium ainsi que le sodium accumulé à la surface [GALL 2006].

La figure 3.26.a représente les courbes $J(V)$ des deux meilleures cellules obtenues à partir d'un même CIGSe pour des couches tampon (CBD) ou (PVD)Zn(O,S). Bien qu'ayant des propriétés électriques et optiques de la couche (PVD)Zn(O,S) semblent plus adaptées que celles de la couche tampon (CBD)Zn(O,S), la couche mince (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7} de 50 nm ne permet pas le passage du courant photo-généré au sein de l'absorbeur (voir les mesures EQE en figure 3.26.b). La valeur du V_{oc} obtenue (vers 400 mV) est également plus faible. Dès lors, deux hypothèses sont possibles pour expliquer les faibles performances des dispositifs:

- (1) **Problème « matériau »** : le problème provient du matériau en lui-même; dans ce cas, on peut supposer que la résistivité de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour un taux de soufre de 70 % est trop élevée pour laisser passer les photoélectrons et/ou que la discontinuité positive entre la bande de conduction de la couche tampon et celle de l'absorbeur est si grande qu'elle forme une barrière à l'interface

CIGSe/(PVD)Zn(O,S); cette dernière hypothèse est généralement celle évoquée pour expliquer le même phénomène observé avec des couches tampon déposées selon d'autres procédés physiques [MARKO 2010]; la baisse de Voc pourrait quant à elle être expliquée par la présence de défauts (liés au sodium) conduisant à la recombinaison des porteurs à l'une des interfaces;

- (2) **Problème « procédé »** : le problème provient de la technique de dépôt; on pourrait dans ce cas expliquer la baisse de Voc par une détérioration de la surface de l'absorbeur due au bombardement des ions, qui augmenterait la densité de défaut à l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S); cette détérioration pourrait également engendrer une diminution de l'inversion de type n en surface de l'absorbeur, diminuant ainsi le champ électrique à la jonction p-n et la collecte des photoporteurs; cependant, les images MET de l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S) présentées dans le chapitre II ne semblent pas faire état d'une quelconque dégradation de l'absorbeur et rendent cette hypothèse peu probable.

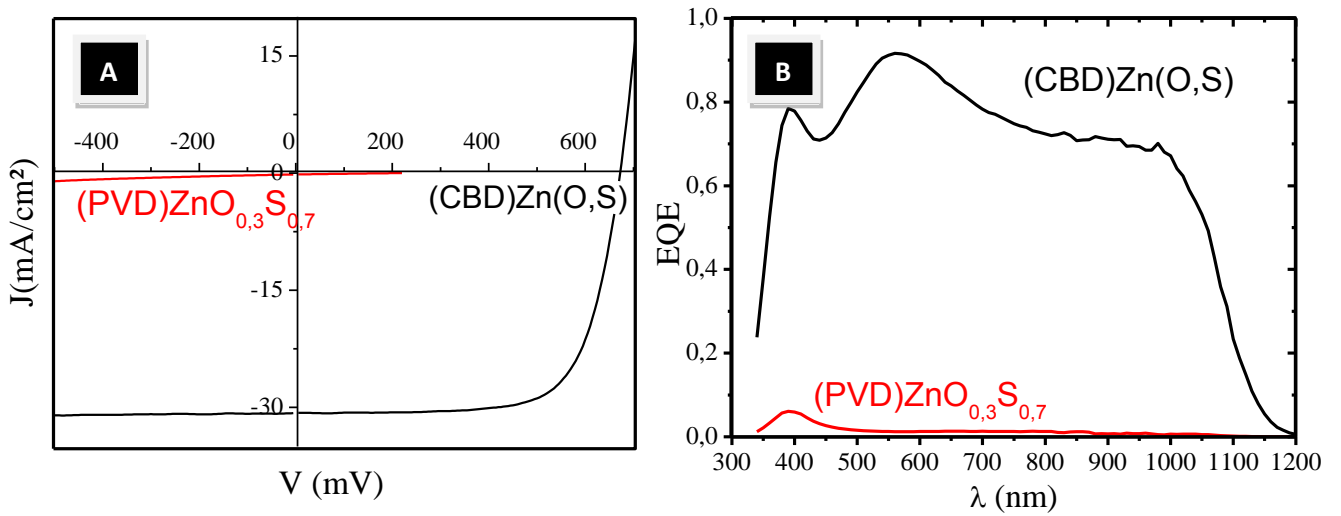


Figure 3.26. Caractéristiques électriques (a) et rendements quantiques (b) de deux cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S) ou (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}.

En partant des deux hypothèses précédentes, l'objectif de ce sous-chapitre est de déterminer à travers une série d'études l'origine des pertes observées sur les performances des cellules lors du remplacement de la couche tampon de (CBD)Zn(O,S) par celle de (PVD)Zn(O,S). L'impact de la teneur en soufre de la couche tampon, de la technique de dépôt puis de la nature des interfaces avec l'absorbeur et la couche fenêtre sur les caractéristiques électriques des dispositifs seront étudiés.

III.B.1. Impact du taux de soufre

Afin de valider la première hypothèse faite concernant l'origine de la baisse du J_{sc} des dispositifs à couche tampon (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}, l'influence du taux de soufre sur les caractéristiques électriques des cellules a été étudiée, afin de modifier à la fois la structure de bande et le dopage de la couche tampon. Pour les études suivantes, nous avons utilisé le gradient O/S naturellement présent lors du dépôt de couche (PVD)Zn(O,S) sur un substrat de CIGSe de 7,5 cm de long (voir figure 2.29). Les cellules étudiées ont été réalisées selon la structure standard SLG/Mo/CIGSe/(PVD)Zn(O,S)/i-ZnO/ZnO:Al.

Dans le premier cas, nous avons étudié des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) avec un taux de soufre sur oxygène compris entre 62 % et 38 % (± 2 %). Les différentes courbes $J(V)$ obtenues (sous éclairement AM1.5) sont représentées en figure 3.27. On peut constater que la diminution progressive du taux de soufre entraîne une augmentation du J_{sc} et du FF des cellules, jusqu'à atteindre la valeur de J_{sc} de la référence CdS. Pour un taux de soufre proche de 60 %, on retrouve une courbe $J(V)$ semblable à celle obtenue pour les couches tampon (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}. Il semble donc qu'un taux de soufre supérieur à 60 % conduise à un blocage total du photocourant, qui peut être dû soit à un dopage trop faible de la couche tampon, soit à un minimum de bande de conduction trop élevé (comme vu dans la partie II.B.2). **Pour un taux de soufre inférieur ou environ égal à 40 %, le J_{sc} atteint sa valeur maximale** : l'origine de la perte des photoélectrons est donc supprimée. La valeur de V_{oc} atteinte par les dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) est constante mais inférieure à celle de la référence CdS, ce qui soutiendrait la thèse de la présence de défauts aux interfaces.

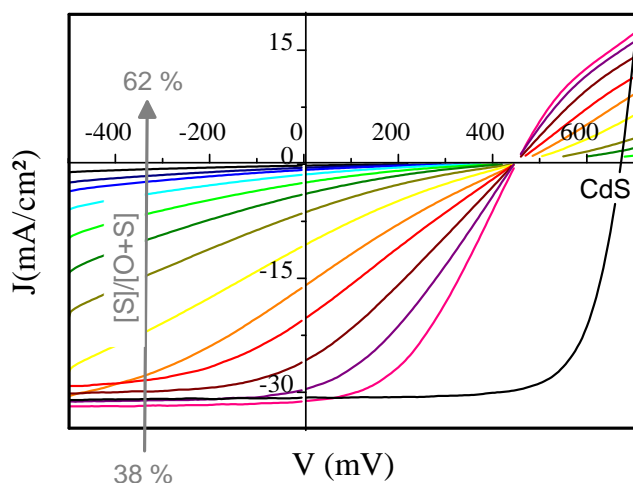


Figure 3.27. Caractéristiques électriques des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour un taux de soufre compris entre 38 et 62 %.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette perte, l'évolution du rendement quantique de ces cellules en fonction du taux de soufre a été étudiée. La figure 3.28 confirme bien l'augmentation progressive du J_{sc} (qui correspond à l'intégrale sur l'ensemble des λ du signal observé en EQE) lors de la diminution du taux de soufre de 62 à 38 %. Ces mesures révèlent également que la perte de photoporteurs collectés a lieu sur l'ensemble des longueurs d'ondes analysées. Dans l'hypothèse où cette perte serait due à une baisse du dopage de la couche tampon (*i.e.* à une diminution du champ électrique dans la zone de la jonction p-n), on devrait voir une baisse de l'EQE plus marquée aux grandes longueurs d'onde, qui correspondent à des photoélectrons générés en profondeur dans l'absorbeur donc loin de la jonction. En revanche, si l'on suppose que le niveau énergétique du minimum de bande de conduction de la couche tampon est supérieur à celui du CIGSe, on obtient une barrière à l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S) bloquant l'ensemble des photoélectrons provenant de l'absorbeur, ce qui a pour conséquence une baisse générale du rendement quantique de la cellule. Nous pouvons donc déduire de ces mesures que le problème principal concernant les dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) à fort taux de soufre provient de la structure de bande à l'interface. Si l'on considère l'évolution des paramètres électriques en fonction du CBO calculée par Minemoto *et al*, on peut supposer qu'au delà d'un taux de soufre de 40 %, le CBO à l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S) est supérieur à +0.4 eV. On observe également une atténuation de la perturbation aux grandes longueurs d'ondes avec la diminution du CBO. Cependant, l'origine de cette perturbation, qui n'est a priori pas un artéfact, reste difficile à expliquer à ce jour.

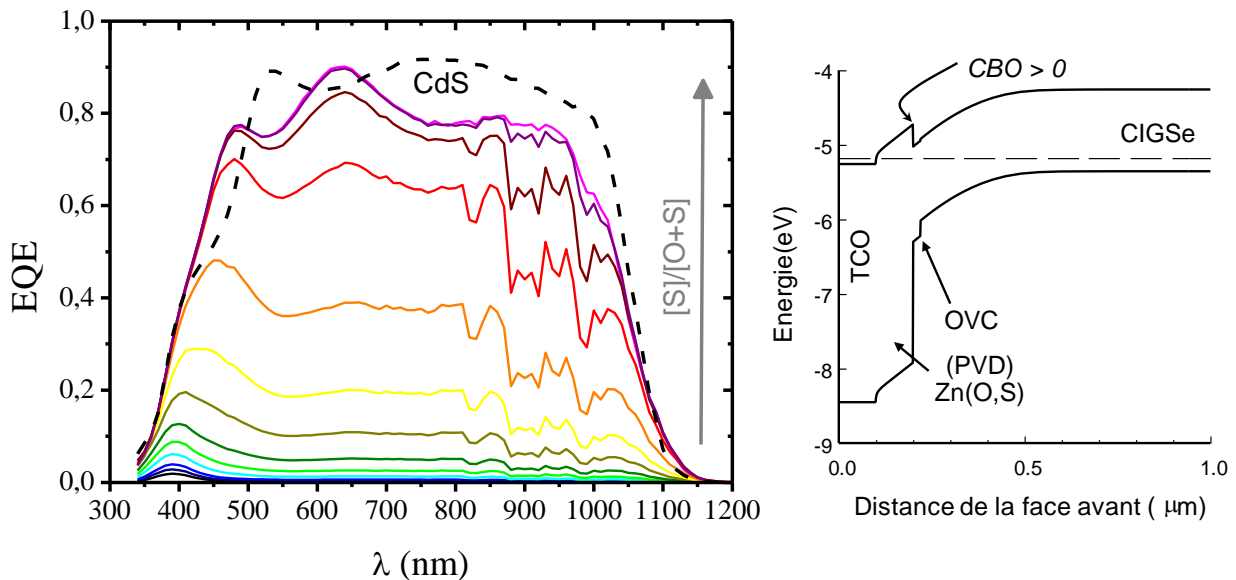


Figure 3.28. Evolution du rendement quantique des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour un taux de soufre compris entre 38 et 62 % et modèle correspondant.

L'influence du taux de soufre dans la couche tampon (PVD)Zn(O,S) a ensuite été étudiée pour des valeurs comprises en 3 % et 21 % (± 2 %). Les caractéristiques électriques sous AM1.5 des dispositifs comportant ces couches tampon sont montrées en figure 3.29. Dans ce cas, on observe **une augmentation du Voc d'environ 100 mV avec l'augmentation du taux de soufre, jusqu'à saturation vers 400 mV à partir de $x \sim 0,2$** . A l'inverse du cas précédent, cette baisse du Voc pour les faibles taux de soufre peut s'expliquer par une discontinuité négative sur la bande de conduction. Dans ce cas, le haut de la BV de la surface du CIGSe se trouve proche du bas de la BC de la couche tampon ce qui a pour principale conséquence une baisse du Voc, la présence de défauts à cette interface facilitant les recombinaisons des porteurs de charges dans cette région. En revanche, les valeurs de Jsc obtenues restent stables, ce qui confirme l'hypothèse de la barrière visible à partir de taux de soufre supérieurs à 40 %. Il semble donc que la composition idéale des couches tampon (PVD)Zn(O,S) se situe entre 20 et 40 % de soufre, ce qui coïncide avec les récents résultats obtenus par Minemoto *et al* sur leur étude de couches tampon (PVD)Zn(O,S) déposées à température ambiante [MINEMOTO 2010] et ce qui doit correspondre en terme de structure de bande à un ajustement optimal des BC (donc un CBO compris théoriquement entre +0,4 eV et environ 0 eV). Or la différence mesurée entre les niveaux définissant les minima de BC pour des taux de soufre vers 20 et 40 % est d'environ 0,2 eV; les méthodes utilisées dans le chapitre II pour la détermination de BV ou de largeur de bande interdite ayant une incertitude d'au moins 0,1 eV, l'ensemble de nos résultats semble cohérent. Cette observation signifierait également que la courbure de bande en surface du CIGSe amène le minimum de BC à environ 0,5 eV du niveau de Fermi et qu'il y a bien une inversion de type n en surface de l'absorbeur.

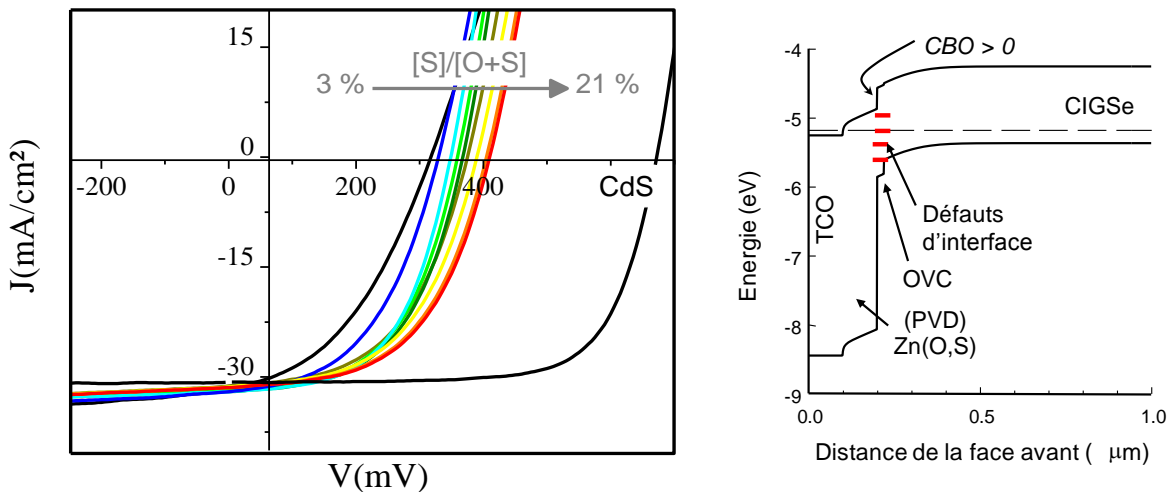


Figure 3.29. Caractéristiques électriques des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour un taux de soufre compris entre 3 et 21 % et modèle correspondant.

Pour l'ensemble des dispositifs observés, aucun effet métastable n'a été observé, contrairement aux cellules solaires à jonction CIGSe/(CBD)Zn(O,S). Si l'on essaye d'interpréter ce résultat d'après le modèle p^+ , on peut supposer que le dépôt de (PVD)Zn(O,S) entraîne un ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur à l'interface avec la couche tampon ne permettant plus l'évolution de la caractéristique électrique du dispositif ou modifie la densité de défauts complexes par diffusion de certains éléments (zinc, oxygène, soufre ?). Des mesures XPS in situ pourraient éventuellement confirmer cette hypothèse.

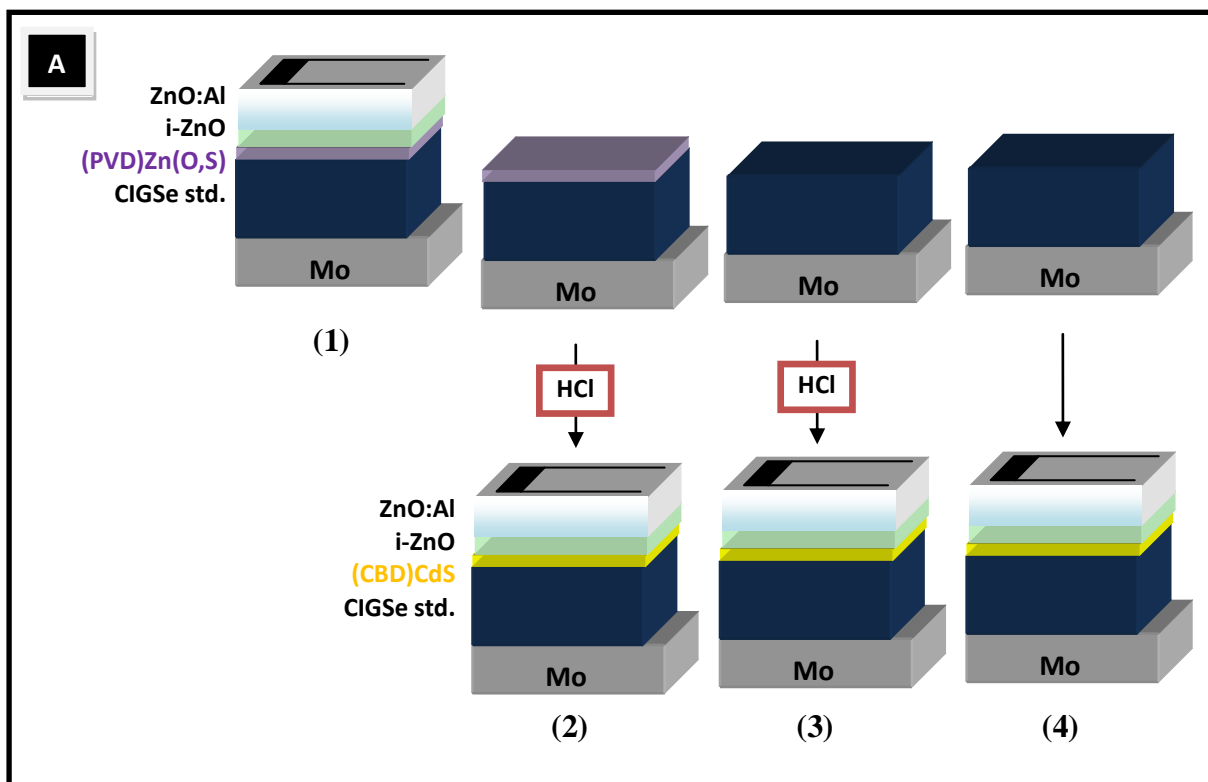
D'après cette étude, nous avons donc vu que la teneur en soufre du matériau optimale et les propriétés matériau qui en découlent sont très différentes de celles des couches de (CBD)Zn(O,S), ce qui explique en partie les résultats obtenus avec la couche tampon (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}. Cependant, malgré l'optimisation de la structure de bande à l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S), le Voc obtenu reste largement inférieur à celui des cellules de références. Cette baisse pourrait provenir de l'impact de la technique de dépôt sur l'absorbeur, ou encore de la présence de centres de recombinaisons aux interfaces.

III.B.2. Impact de la technique de dépôt

Afin de s'assurer que la technique de co-pulvérisation cathodique ainsi que la période de chauffe à 200 °C durant le dépôt de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) ne sont pas néfastes pour l'absorbeur, l'expérience suivante a été menée (voir figure 3.30.a). Après avoir déposé deux couches identiques (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7} sur deux substrats SLG/Mo/CIGSe similaires (1&2), nous avons plongé l'un des échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique (0,5 M) afin de décaper la couche de Zn(O,S) déposée, puis réalisé sur cet échantillon un dépôt de CdS standard suivi de la structure habituellement utilisée pour la couche fenêtre (i-ZnO/ZnO:Al) (2). Afin de s'assurer que l'effet observé n'est pas celui de l'acide sur l'absorbeur, nous avons également réalisé un témoin, en utilisant un CIGSe similaire passé dans le bain d'acide avant dépôt de la couche tampon CdS (3). Une référence SLG/Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al a également été synthétisée (4).

Les caractéristiques électriques sous éclairage des échantillons décrits précédemment sont présentées en figure 3.30.b. Comme on peut le voir sur cette figure, les courbes J(V) des cellules (3) et (4) sont similaires, ce qui signifie que le traitement à l'acide ne perturbe pas les performances électriques des cellules. On peut également remarquer que, comme lors de la précédente expérience, la cellule à couche tampon (PVD)Zn(O,S) présente un rendement

quasi-nul. Dans le cas de la cellule (2), on observe bien une amélioration de l'ensemble des paramètres **en substituant la couche (PVD)Zn(O,S) par une couche (CBD)CdS, on obtient un V_{oc} équivalent à la référence CdS**. Cependant, si l'on compare la cellule (2) à la référence CdS (4), le V_{oc} reste identique mais le J_{sc} subit une baisse d'environ 7 mA/cm^2 et on observe une forte distorsion de la courbe $J(V)$ ayant pour effet de diminuer le FF d'environ 40 points. Cette modification est similaire à celle observée au premier temps de l'exposition lumineuse des cellules solaires à couche tampon (CBD)Zn(O,S). Bien que l'interprétation de cette modification dans le cas de la cellule (2) soit assez risquée compte tenu du manque d'informations concernant le système, on pourrait penser que le dépôt de Zn(O,S) par PVD fait préalablement aurait pour conséquence la formation d'une barrière en surface de l'absorbeur, stable sous illumination, qui dégraderait le J_{sc} et le FF de la cellule (2). Cette barrière pourrait provenir de la diffusion de zinc, d'oxygène et/ou de soufre modifiant la structure de bande du CIGSe, ou encore de la modification de la couche p+ en surface de l'absorbeur en ancrant le niveau de Fermi du CIGSe dans une position néfaste (donc pas de phénomène métastable visible), ne pouvant pas être contrebalancé par l'ancrage à l'interface CIGSe/CdS [KLENK 2011] ou CdS/i-ZnO [KLEIN 2010].



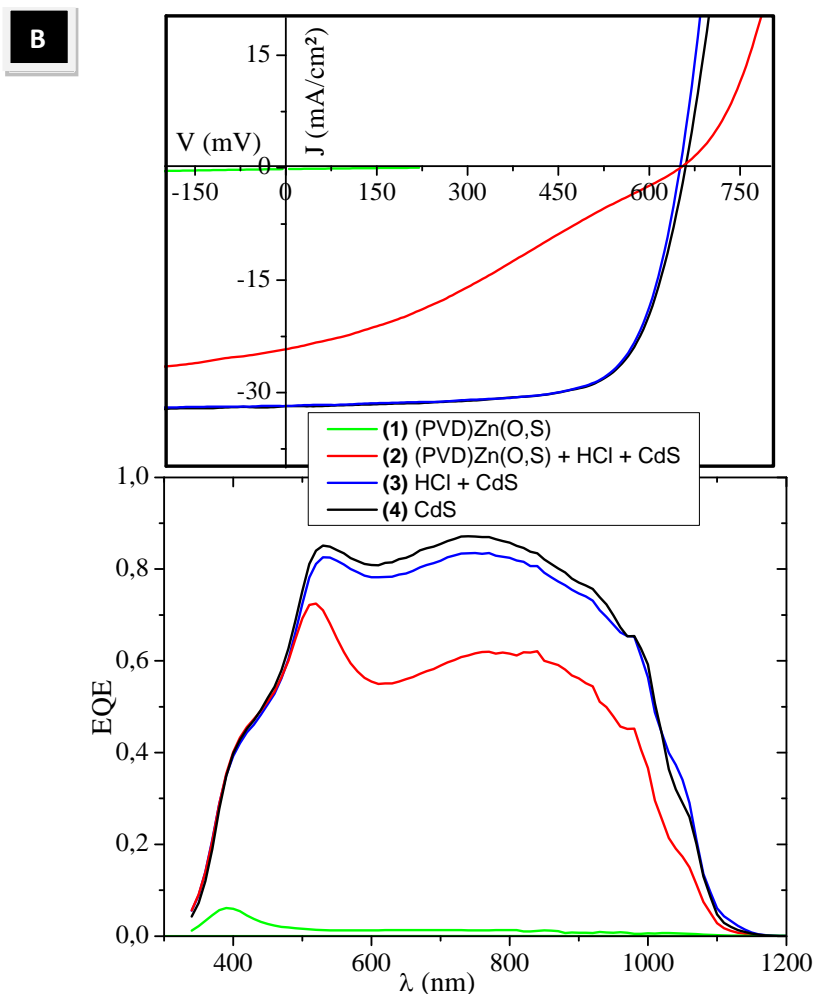


Figure 3.30.a/ Schéma représentant les différents échantillons analysés lors de l'étude de l'impact de la technique de dépôt sur les performances électriques des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S); **b/** Caractéristiques électriques sous AM1.5 et rendements quantiques des cellules solaires correspondantes.

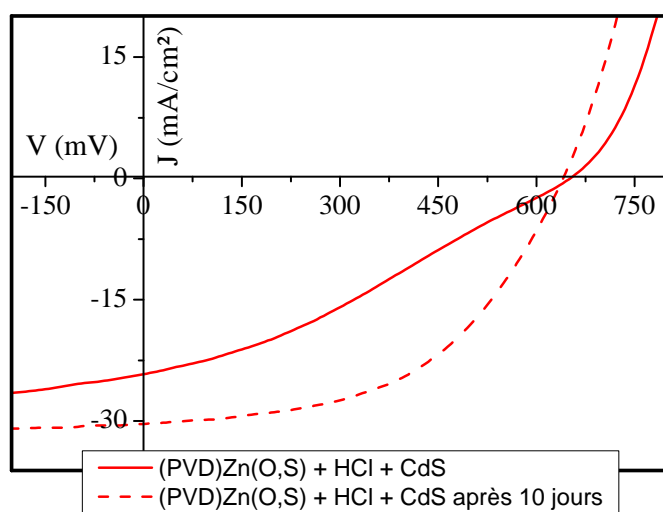


Figure 3.31. Caractéristiques électriques sous AM1.5 de la cellule (2) avant et après 10 jours de stockage dans un dessiccateur à l'obscurité.

Quelle que soit l'origine de cette modification, elle ne semble pas persistante ; comme on peut le voir en figure 3.31 illustrant l'évolution temporelle du système (2), on observe en effet qu'après 10 jours en dessiccateur, le J_{sc} et le FF augmentent, se rapprochant ainsi de ceux de la référence CdS. Pour résumer, il semble que **la co-pulvérisation cathodique ne soit pas la cause de la dégradation du V_{oc} des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S).**

III.B.3. Optimisation des interfaces

Une autre cause possible du faible V_{oc} de ces dispositifs pourrait provenir d'un problème d'interface, résultant par exemple de l'oxydation de surface de l'absorbeur lors du transfert des substrats de CIGSe vers le bâti de co-pulvérisation cathodique. Elle pourrait également être expliquée par la présence de sodium accumulé à l'une des interfaces (probablement (PVD)Zn(O,S)/i-ZnO, le dépôt de Zn(O,S) se faisant à chaud contrairement à celui de i-ZnO réalisé à température ambiante). On observe également sur certains échantillons un effet de double diode sous AM1.5 pour une polarisation supérieure à celle du V_{oc} (voir figure 3.27), malgré l'optimisation de la structure de bande à la jonction CIGSe/(PVD)Zn(O,S). Il est donc également possible que, comme dans le cas de la couche tampon (CBD)Zn(O,S), la couche fenêtre de i-ZnO ne soit pas adaptée au dispositif. Cette partie a donc pour objectif de localiser et identifier la cause de la baisse de V_{oc} , en essayant de modifier les interfaces proches de la couche tampon, afin d'améliorer le rendement des dispositifs.

❖ Interface couche tampon/couche fenêtre

La figure 3.32 présente l'étude comparative des V_{oc} et FF (les J_{sc} étant similaires) de plusieurs séries de cellules réalisées selon les conditions suivantes. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des substrats SLG/Mo/CIGSe identiques (aux écarts de composition près), que l'on sépare ensuite en deux groupes : pour le premier groupe, les substrats sont utilisés tels quels et pour le deuxième, ils sont tout d'abord nettoyés au KCN (1 %wt.) afin d'éliminer les éventuels îlots de Cu_2Se , puis au NH_3 (1 M) pour éliminer les oxydes de gallium et d'indium ainsi que le sodium accumulé en surface de l'absorbeur, et enfin séchés sous flux azote. Ensuite, un premier dépôt de couche tampon (PVD)Zn(O,S) (déposée à 200 °C et de composition en soufre proche de 20 %) est réalisé sur des substrats provenant des deux groupes décrits précédemment. Une fois les dépôts effectués et les substrats refroidis, on complète les cellules avec une couche fenêtre (Zn,Mg)O déposée à température ambiante. On

réalise également un deuxième dépôt de couche tampon (PVD)Zn(O,S), identique au premier et également sur les deux lots d'absorbeurs, mais cette fois-ci suivi directement du dépôt d'une couche fenêtre i-ZnO déposée à chaud, en éteignant simplement la puissance appliquée sur la cible de ZnS. L'ensemble des échantillons synthétisés est ensuite complété par un contact avant ZnO:Al et des grilles Ni/Al. Des références CdS ont été également synthétisées pour comparaison pour chaque lot d'absorbeurs.

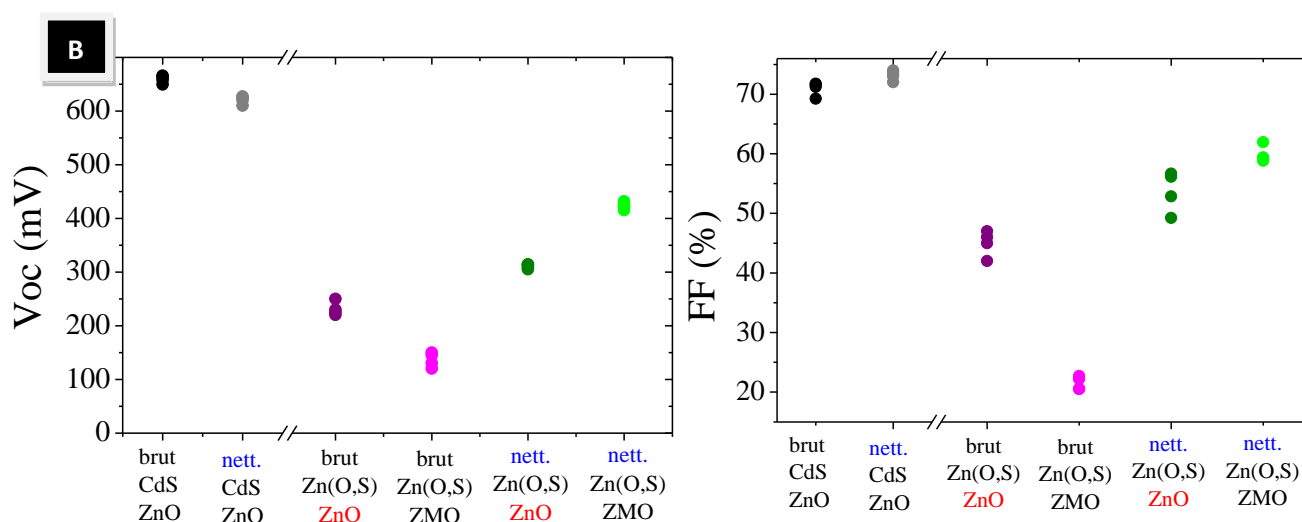
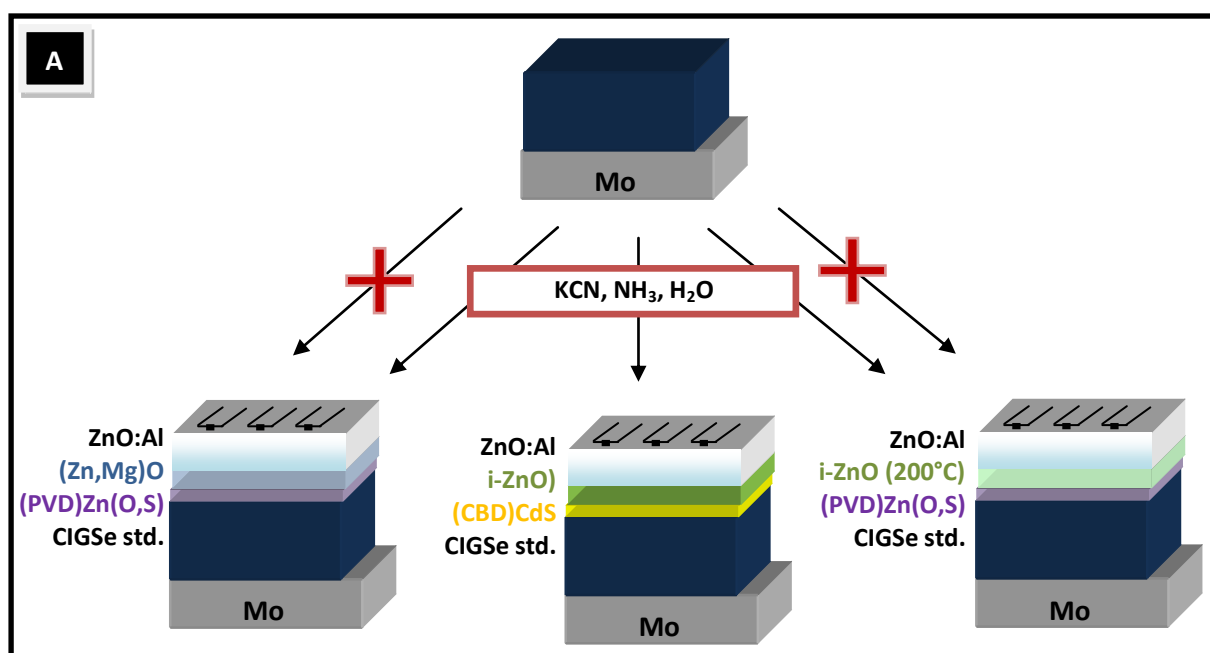


Figure 3.32.a/ Schéma représentant les différents échantillons analysés lors de l'étude de l'impact des interfaces sur les performances électriques des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S); **b/** Paramètres électriques des séries de quatre cellules correspondantes.

On peut tout d'abord remarquer que le traitement de surface appliqué au CIGSe n'a que peu d'effet dans le cas de la référence CdS (points gris sur la figure 3.32.b), les variations observées pouvant être expliquées par les écarts de composition latéraux des absorbeurs. Ensuite, si l'on compare les séries de cellules des absorbeurs nettoyés en surface avant le dépôt de la couche tampon (points verts), on observe que **le Voc et le FF ont augmenté en moyenne de 100 mV et de 5 points respectivement pour la couche fenêtre (Zn,Mg)O**. On retrouve donc un effet similaire à celui observé dans le cas des couches tampon (CBD)Zn(O,S) et provoqué par un éloignement de la BC de la couche fenêtre et la BV du CIGSe. En effet, la couche fenêtre i-ZnO étant réalisée à 200 °C et sans mise à l'air de la couche tampon (PVD)Zn(O,S), l'hypothèse de la présence d'hydroxydes ou de sodium détériorant l'interface (PVD)Zn(O,S)/i-ZnO est peu probable. Dans ce cas, une des causes du faible Voc observé auparavant pourrait être une structure de bande inadaptée à la deuxième interface favorisant les recombinaisons. En effet, la hausse du niveau énergétique minimal constituant le bas de la BC lors de l'ajout de Mg pourrait permettre d'éloigner suffisamment la bande de conduction de la couche fenêtre de la bande de valence en surface de l'absorbeur, de façon à limiter les recombinaisons ayant lieu dans cette zone. Une étude de l'impact de l'épaisseur de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) sur le Voc du dispositif devrait pouvoir permettre de vérifier cette hypothèse.

En revanche, si l'on prête attention aux résultats obtenus **avec les absorbeurs bruts, les Voc sont inférieurs à ceux obtenus avec les absorbeurs nettoyés**. Il semble donc que la présence d'une couche de contamination ou de phases additionnelles en surface de l'absorbeur joue également un rôle important dans la limitation du Voc. Cependant, avec des CIGSe bruts, on obtient des FF plus élevés dans le cas de la couche fenêtre i-ZnO déposée à chaud, quasiment équivalents à ceux obtenus sur les absorbeurs nettoyés avant dépôt de la couche tampon. Le fait que les cellules réalisées avec les absorbeurs brut ou nettoyé et une couche fenêtre déposée à chaud ont des caractéristiques électriques similaires suggère que ce problème localisé à la première interface (visible dans le cas où la couche fenêtre est déposée à température ambiante, *i.e.* structure Mo/CIGSe brut/(PVD)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ZnO:Al) migre à la deuxième interface lors du dépôt de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) à chaud, puis à la surface lors de la synthèse de la couche fenêtre, à chaud également. Dans le cas de la structure Mo/CIGSe brut/(PVD)Zn(O,S)/(Zn,Mg)O/ZnO:Al, les pollutions situées à la première interface se déplacent jusqu'en surface de la couche tampon et restent à la deuxième interface puisque la couche fenêtre (Zn,Mg)O est déposée à température ambiante. Si cette

hypothèse est exacte, on peut supposer qu'une deuxième origine du problème concernant les faibles Voc et FF observés dans le cas des dispositifs à couches tampon (PVD)Zn(O,S) est liée au sodium et que la couche fenêtre (Zn,Mg)O ne pourrait donc pas agir sur ce type de défaut. Les analyses XPS faites en partie II.B.3 ont effectivement confirmé la diffusion du sodium dans la couche (PVD)Zn(O,S) et soutiendrait cette hypothèse. Des mesures sur l'impact de la température de dépôt lors de la synthèse de la couche (PVD)Zn(O,S) permettraient également de confirmer ce modèle. Toutefois cette étude serait à mener avec prudence, le changement de température de synthèse entraînant d'autres modifications que la seule diffusion du sodium. Si l'on revient sur le cas des dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) et couche fenêtre (Zn,Mg)O, cette hypothèse reste valable et dans ce cas l'intérêt principal du (Zn,Mg)O serait de modifier la position d'ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur.

❖ Interface absorbeur/couche tampon

Malgré une légère amélioration du Voc en nettoyant préalablement la surface de l'absorbeur et en utilisant une couche fenêtre (Zn,Mg)O, les dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) ont toujours un FF et un Voc inférieurs à ceux de la référence CdS. On peut dans un premier temps supposer que malgré l'étape de nettoyage, l'oxydation de surface du CIGSe quasi-immédiate (et probablement la modification des défauts qu'elle entraîne) ne peut être évitée. Il existe cependant un moyen de vérifier l'impact de l'oxydation de surface sur les performances des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S), en utilisant une couche protectrice de sélénium élémentaire. Cette couche, facilement évaporable à chaud sous vide, permet d'éviter un contact direct de l'absorbeur avec les contaminations ambiantes lors de la mise à l'air [HUNGER 2004]. Une fois le dépôt de CIGSe achevé, nous avons positionné une partie des absorbeurs sous un cache et l'autre a été exposée à un flux de sélénium évaporé à 250 °C pendant la baisse en température des substrats (de 350 °C à 100 °C). Les images MEB des tranches des échantillons obtenus avant et après recouvrement au sélénium sont présentées en figure 3.33 et montrent un tapis de nanofibres de sélénium élémentaires recouvrant la surface de l'absorbeur. Bien qu'en théorie une couche amorphe de sélénium serait plus apte à protéger le CIGSe de la contamination à l'air en augmentant la densité de la couche recouvrant le substrat, il est difficile de ne pas obtenir une phase cristallisée de sélénium pour ces températures de synthèse. Cependant, la base des nanofibres semble

continue et on peut supposer un recouvrement homogène d'au moins quelques dizaines de nanomètres protégeant la surface de l'absorbeur.

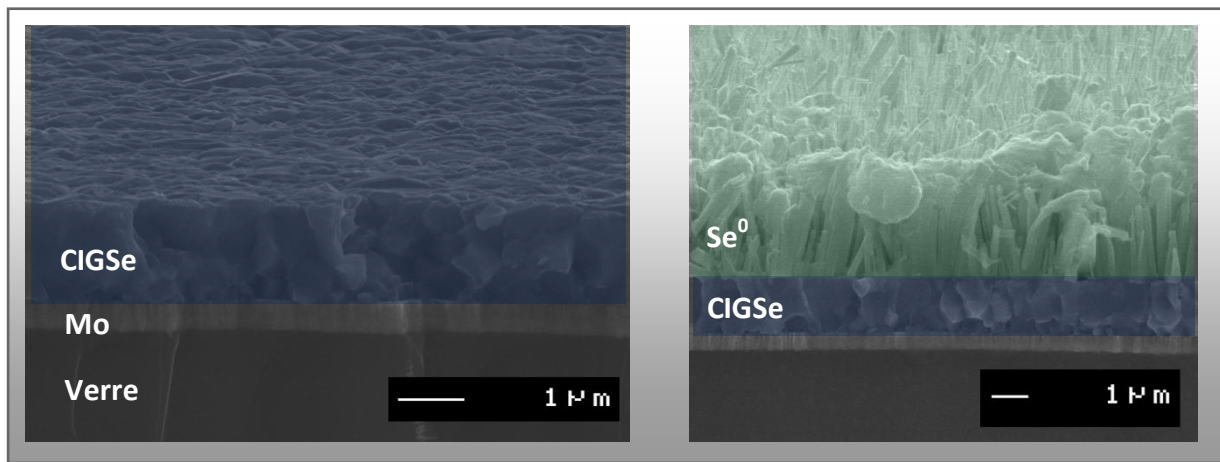


Figure 3.33. Images MEB colorisées d'un même absorbeur CIGSe avant (a) et après recouvrement (b) au Se.

Une autre possibilité permettant de passiver l'interface CIGSe/(PVD)Zn(O,S) en évitant le contact direct de l'oxygène du ZnO avec la surface de l'absorbeur consiste à utiliser une fine couche de ZnS pur à l'interface. Comme nous l'avons vu au chapitre II, cette fine couche de ZnS est naturellement présente à l'interface dans le cas des couches tampon (CBD)Zn(O,S). Des résultats récents ont également montré qu'elle permet d'augmenter les Voc et FF des dispositifs dans le cas de couches tampon Zn(O,S) déposées par pulvérisation cathodique réactive (cible de ZnS, plasma Ar/O₂) [GRIMM 2009]. Sur nos deux lots d'absorbeurs (sans et avec sélénium puis préchauffage permettant de faire évaporer la couche protectrice juste avant le dépôt de la couche (PVD)Zn(O,S)), nous avons donc réalisé deux dépôts de couches tampon différentes : l'une standard à un taux de soufre d'environ 20 %, l'autre identique mais avec à l'interface quelques nanomètres de ZnS.

Les Voc et FF des séries de six cellules correspondantes aux quatre cas de figure évoqués (avec ou sans protection au sélénium, avec ou sans couche intermédiaire de ZnS) ainsi que ceux des références CdS sont présentés en figure 3.34. Les cellules à couche tampon déposée par co-pulvérisation cathodique ont été complétées avec une couche fenêtre de (Zn,Mg)O. Si l'on compare les résultats obtenus pour les cellules avec et sans ZnS (carrés noirs et rouges), il semble que dans notre cas l'ajout de cette couche ne fait que diminuer les performances électriques des systèmes et plus particulièrement le FF. En revanche, **l'utilisation d'une couche de sélénium pour protéger la surface de l'absorbeur permet de**

gagner sur les séries avec couche tampon (PVD)Zn(O,S) en moyenne 100 mV en V_{oc} -et ce malgré le très faible temps d'exposition (quelques minutes) des absorbeurs à l'air ambiant lors du transfert de la chambre de dépôt du CIGSe à celle de la couche tampon. Malgré cette amélioration, les V_{oc} et FF des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) restent encore largement inférieurs à ceux obtenus avec une couche tampon déposées par CBD.

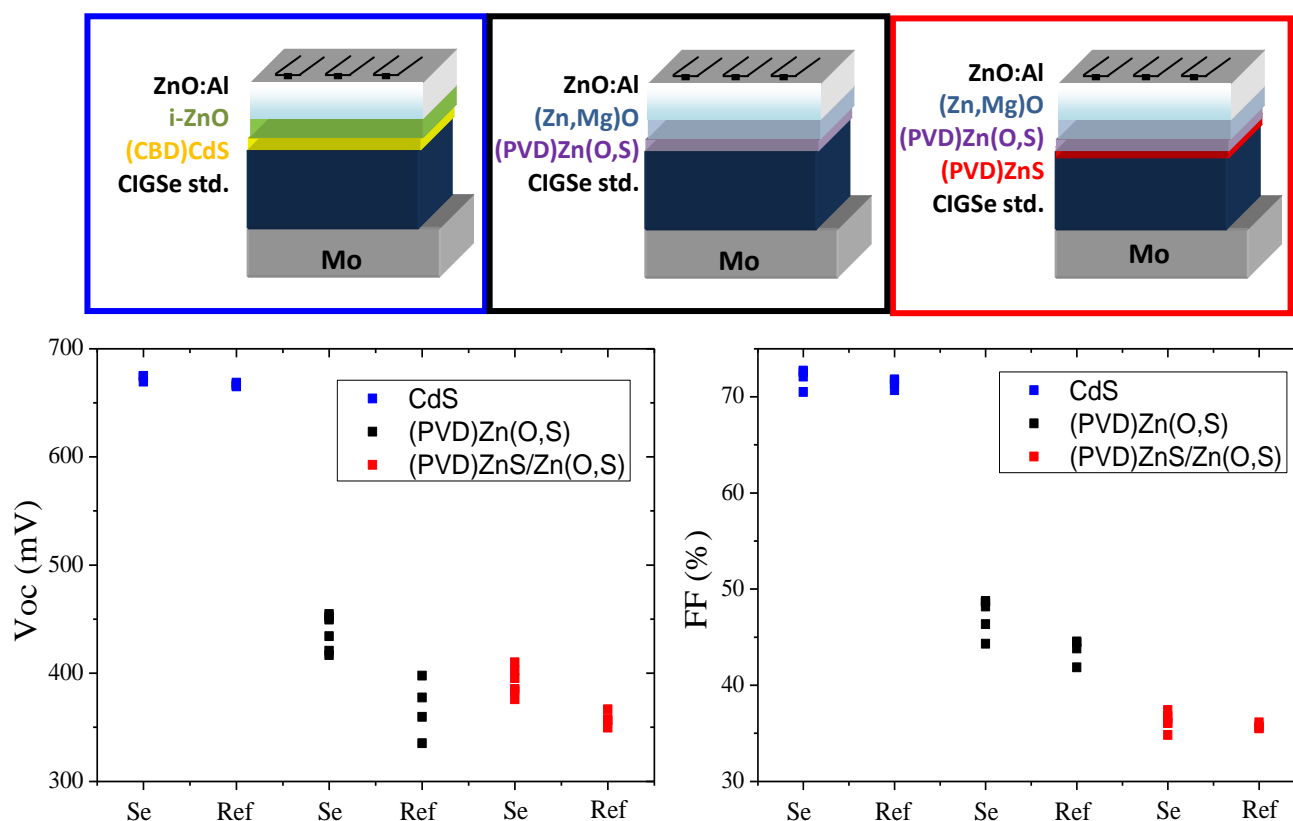


Figure 3.34. Evolution du V_{oc} et du FF pour les dispositifs à couche tampon CdS, (PVD)Zn(O,S) ou bicouche (PVD)ZnS/Zn(O,S), avec ou sans protection de l'absorbeur au Se.

Nous avons tout de même pu mettre en évidence l'importance de la contamination de l'absorbeur sur les performances électriques des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S). L'avantage de cette technique de dépôt est qu'elle permettrait un dépôt de la couche tampon sans mise à l'air de l'absorbeur; dans ce cas, on peut supposer que la contamination du CIGSe serait largement réduite et les performances améliorées. Il semble également d'après les différentes séries d'expérience réalisées que les performances des cellules à couche tampon (PVD)Zn(O,S) restent plus reproductibles –et plus prévisibles– que celles à couche tampon (CBD)Zn(O,S), probablement à cause de l'absence de métastabilités visibles. Ces différents points restent de sérieux avantages d'un point de vue industriel.

III.B.4. Impact de la rugosité de l'absorbeur

La dernière piste explorée pour expliquer la perte en Voc et FF est la rugosité de l'absorbeur. Nous avons pu voir au cours du chapitre II que la couche tampon (PVD)Zn(O,S) offre un moins bon recouvrement du substrat que les couches tampon déposées par CBD, particulièrement au niveau des joints de grains dans le CIGSe. Bien qu'ayant peu d'impact dans le cas des couches tampon déposées par CBD, il semble que la présence de fissures peu profondes influence les performances électriques des cellules à couche tampon déposées par voie physique [COUZINIE-DEVY 2009]. La rugosité du CIGSe peut être entre autre contrôlée à partir de l'épaisseur de Cu_xSe formé lors de la 2^{ème} étape de croissance (voir annexe III). Des absorbeurs ont été synthétisés par protocole en 3 étapes bitherme standard et la quantité de cuivre en excès apportée en fin de deuxième étape a été modifiée en utilisant un gradient en cuivre. Les images MEB de deux zones sur l'absorbeur correspondant à deux excès de cuivre différents sont présentées figure 3.35. Il apparaît bien une augmentation de la rugosité et de la profondeur des crevasses quand le temps de passage cuivre riche augmente.

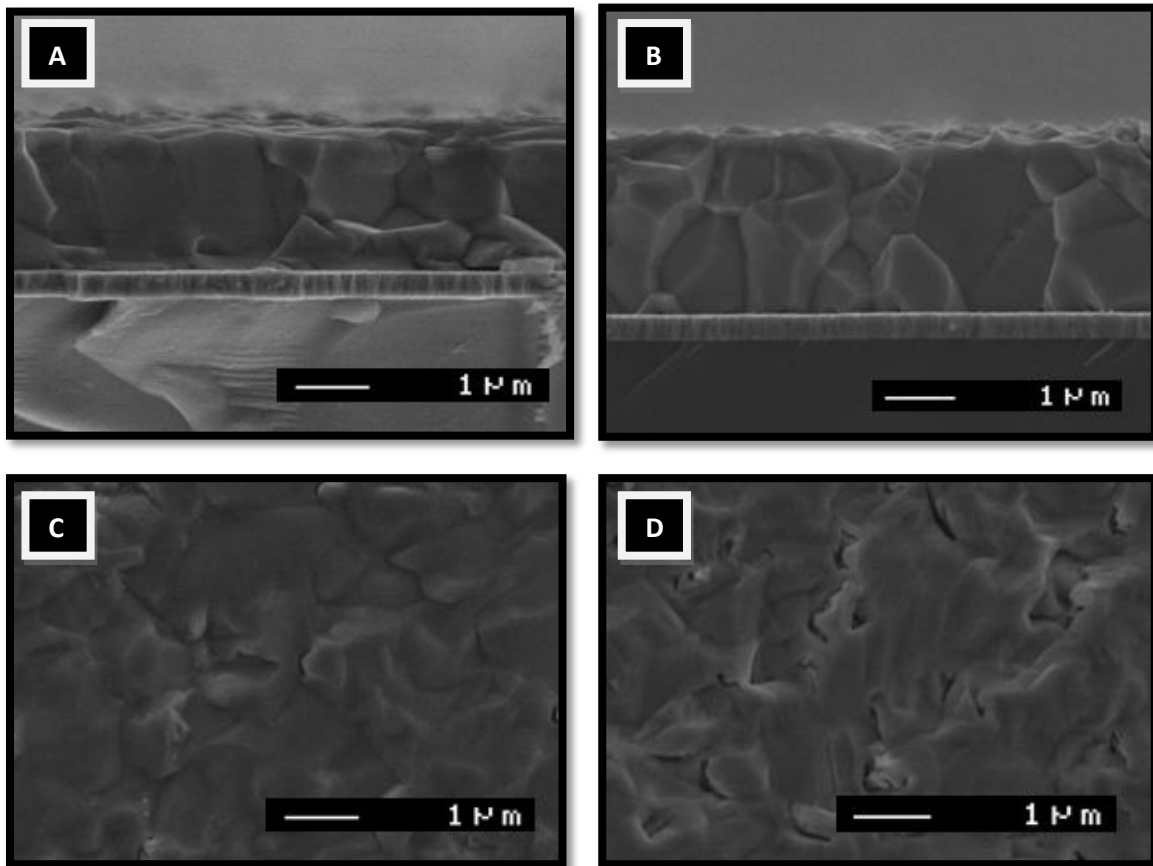


Figure 3.35. Images MEB de deux zones du même absorbeur correspondant à deux temps de passage « cuivre riche » différents (**a,c** : tranche et surface de la partie passée la moins « cuivre riche », **b,d**: tranche et surface de la partie passée la plus « cuivre riche »).

Les paramètres $J(V)$ des cellules solaires réalisées avec des couches tampon (CBD)CdS ou (PVD)ZnO_{0,7}S_{0,3} sont présentés figure 3.36.a. Comme attendu, l'effet de l'épaisseur de Cu_xSe lors de la 2^{ème} étape de croissance de l'absorbeur sur les paramètres des cellules à couches tampon CdS(CBD) est très peu marqué. En revanche, l'influence sur les cellules à couche tampon PVD est, comme attendue, plus importante. **Plus l'absorbeur est rugueux, plus le Voc, le FF et le Jsc des cellules sont dégradés** (voir la figure 3.36.b pour l'évolution du rendement quantique). On peut donc penser que la présence de fissures, même peu profondes, détériore les performances des dispositifs. Cependant, le l'effet de l'épaisseur de Cu_xSe lors de la croissance de l'absorbeur joue également sur la structure de bande de l'absorbeur en modifiant la position du « notch » de gallium (position du maximum d'affinité électronique dans l'absorbeur). On ne peut donc pas être certain que la baisse des performances soit liée à la rugosité, même si cette hypothèse paraît la plus probable. L'utilisation d'absorbeurs très lisses semble donc une condition nécessaire à la réalisation des dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S), même si les Voc et FF obtenus restent encore bien inférieurs à ceux de la référence CdS.

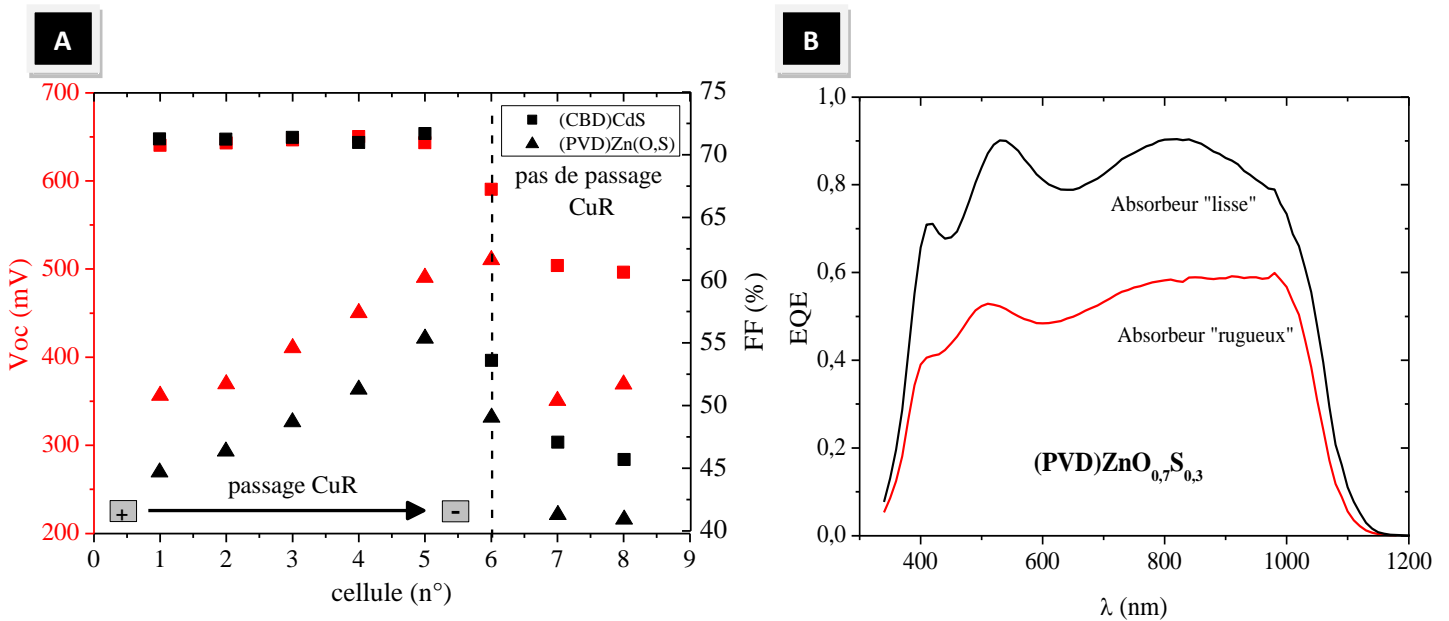
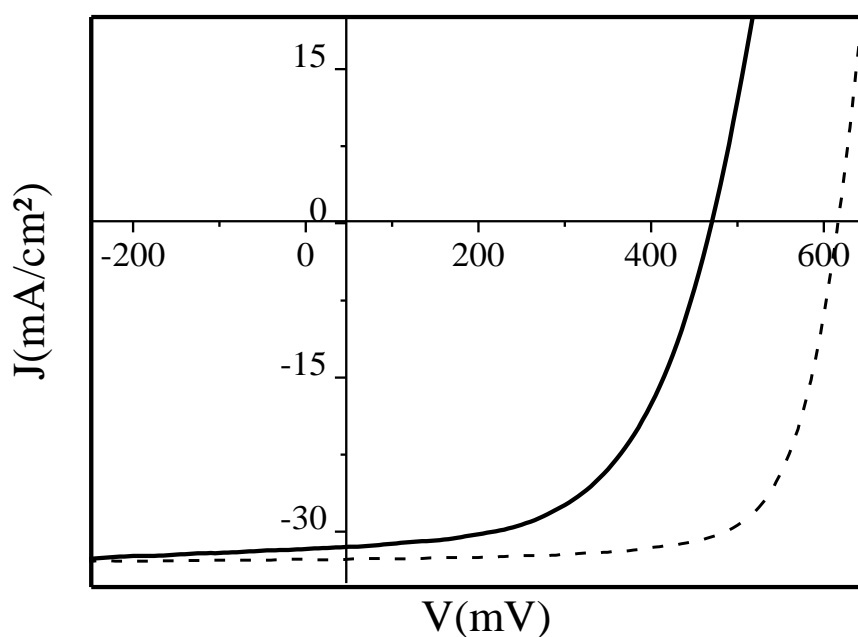


Figure 3.36. a/ Paramètres électriques des cellules à couche tampon (CBD)CdS, (CBD)Zn(O,S) ou (PVD)Zn(O,S) en fonction de l'apport en cuivre lors de la synthèse de l'absorbeur ; b/ EQE de deux cellules à couche tampon (PVD)Zn(O,S) et absorbeur de rugosité différentes.

III.B.5. Conclusion partielle

Au cours de ce sous-chapitre, nous avons pu étudier le potentiel d'application de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) à travers l'impact des propriétés de la couche et des interfaces sur les performances électriques des dispositifs à base de CIGSe standard. Les couches possédant un taux de soufre compris entre environ 20 et 40 % permettent d'obtenir les meilleurs rendements en optimisant la structure de bande à la jonction CIGSe/(PVD)Zn(O,S), ce qui rend compte d'une large tolérance à la composition de la couche tampon. Les Voc et FF des cellules sont également améliorés lors de l'utilisation d'absorbeurs plus lisses, lorsque la contamination ambiante de l'absorbeur est évitée et lors de l'utilisation d'une couche fenêtre de (Zn,Mg)O, qui sont des conditions réalisables sur une ligne de production. Qui plus est, l'utilisation d'une couche tampon (PVD)Zn(O,S) permet d'obtenir des dispositifs stables sous illumination, probablement grâce à l'ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur à la première interface.

La courbe J(V) du dispositif à jonction CIGSe standard/(PVD)Zn(O,S) le plus performant obtenu est présentée en figure 3.37. Bien que la couche tampon (PVD)Zn(O,S) de composition préférentielle possède les propriétés optiques et électriques à priori requises pour l'obtention de cellule solaire à haut rendement, les Voc et FF des dispositifs restent largement inférieurs à ceux des références utilisant des couches tampon déposées par CBD. La baisse de Voc ne semble pas toutefois pas être due à la technique de dépôt de la couche tampon. La figure 3.38 confirme que la baisse de Voc proviendrait de recombinaisons à l'une ou aux deux interfaces (absorbeur/couche tampon et/ou couche tampon/couche fenêtre), l'énergie d'activation étant très inférieure à la largeur de bande interdite de l'absorbeur. Des travaux de recherche supplémentaires sont nécessaires pour déterminer laquelle des deux interfaces est responsable de la baisse du Voc et surtout comment remédier au problème.



Cellule	Voc	Jsc	FF	Rendement
BAK586-(PVD)Zn(O,S)-(Zn,Mg)O-ZnO:Al	470 mV	31,4 mA/cm²	54,1 %	8,0 %
BAK586-(CBD)CdS-i-ZnO-ZnO:Al	610 mV	32,5 mA/cm²	74,1 %	14,7 %

Figure 3.37. Performances électriques de notre cellule record avec couche tampon (PVD)Zn(O,S) et absorbeur CIGSe standard.

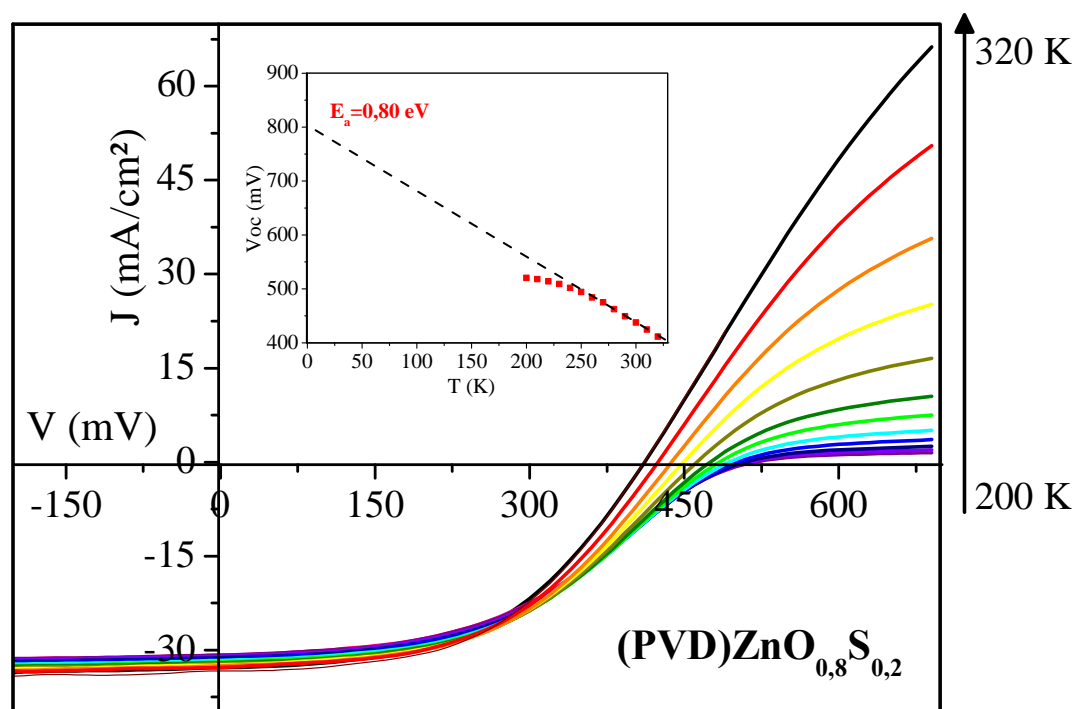


Figure 3.38. Analyse du Voc en fonction de la température d'une cellule à couche tampon (PVD)ZnO_{0,7}S_{0,3}

III.C. Bilan et discussion

L'ensemble des résultats exposés au chapitre III décrivant le comportement électrique des cellules solaires à absorbeur CIGSe et couche tampon Zn(O,S) nous a non seulement permis d'optimiser ce type de dispositif mais aussi d'avancer sur la compréhension des particularités qui caractérisent les cellules solaires CIGSe.

L'intérêt majeur d'avoir pu travailler sur les dispositifs à couche tampon (CBD)Zn(O,S) -hors le fait d'avoir une référence pour développer les cellules solaires à couche tampon (PVD)Zn(O,S)- a été d'approfondir la compréhension du système à l'aide du modèle p+ en vérifiant certaines hypothèses avancées à partir d'observations réalisées sur les cellules à jonction CIGSe/CdS (notamment l'injection de porteurs à partir de la couche tampon permettant de passer la barrière d'accepteurs) mais également en apportant de nouveaux éléments de compréhension (l'impact de l'ancrage du niveau de Fermi par exemple). De nombreuses hypothèses doivent cependant encore être validées et des études complémentaires sur l'impact du taux de gallium dans l'absorbeur et celui des inter-diffusions (la diffusion du Zn, dopant n extrinsèque, dans l'absorbeur permet-elle par exemple de compenser en partie le dopage p+ ?) sur les caractéristiques électriques des dispositifs pourraient aussi s'avérer intéressantes.

Concernant l'aspect métastable des cellules, le problème est en réalité bien plus complexe que celui décrit lors de l'étude des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S), le rôle de chacun des défauts complexes pouvant être à l'origine de la couche p+ restant encore mal compris. Les dernières observations à ce sujet semblent montrer qu'il y aurait deux voies permettant de réduire la distorsion de la caractéristique électrique (*i.e.* d'augmenter le FF des cellules) [ZABIEROWSKI 2010] donc deux types de métastabilités:

- une permanente (au sens où à basse température l'effet est gelé), permettant de réduire les charges négatives à l'interface par exposition lumineuse prolongée à température ambiante ; cet effet semble relié au défaut complexe faisant intervenir les lacunes de sélénium ;
- une temporaire (appelée par conséquent effet « on-off »), en jouant sur la source lumineuse utilisée (bleue/rouge dans le cas du CdS), réversible à basse température, qui serait due aux défauts relatifs aux In_{Cu} .

Mais chacune des distributions de ces défauts semble influencer l'autre et l'étude de l'influence d'un paramètre sur l'une des distributions devient alors extrêmement difficile à

analyser puisque l'on ne sait toujours pas si l'un de ces défauts est plus « important » d'un point de vue électrique que l'autre. On peut donc seulement conclure pour le moment que l'amplitude de la couche p⁺, quelle que soit sa nature, est le résultat d'une interaction entre (i) l'épaisseur de la couche pauvre en cuivre (et/ou la densité de défauts qu'elle comporte) (ii) l'épaisseur de la couche tampon (iii) la densité de défauts à l'interface couche tampon/couche fenêtre et (iv) le dopage de la couche fenêtre –sans trop savoir lequel de ces facteurs est finalement prédominant, sachant que la présence de lacunes de cuivre dans l'absorbeur est inévitable. Nos observations semblent cependant conclure que le paramètre le plus crucial serait la position du niveau de Fermi dans la région des interfaces, qui serait le dénominateur commun de l'ensemble des effets jusqu'alors observés.

Ce paramètre pourrait également s'avérer être le facteur limitant concernant les dispositifs à couche tampon (PVD)Zn(O,S) -par ancrage du niveau de Fermi de l'absorbeur dans une position peu favorable- puisque les différentes tentatives faites pour augmenter le Voc et le FF en optimisant la structure de bande, les interfaces ou la rugosité de l'absorbeur n'ont permis que d'améliorer sensiblement le Voc des cellules. Si cette hypothèse est exacte, une modification de la surface du CIGSe permettant un blocage du niveau de Fermi de l'absorbeur dans une position adaptée pourrait conditionner l'obtention de haut rendement de conversion avec ce type de couche tampon. Une autre hypothèse possible serait de considérer que les propriétés de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) ne sont pas adaptées au système. En effet, la structure de la couche est très différente de celle de (CBD)Zn(O,S). De récentes simulations et expérimentations ont montré qu'une couche tampon à géométrie « point de contact » (transport de charge à travers des points de contacts, le reste de la couche tampon servant à passiver la surface de l'absorbeur) permettrait de diminuer efficacement le taux de recombinaisons à l'interface absorbeur/couche tampon [SCHEDEL-NIEDRIG 2009]. Si tant est que la structure de la couche tampon (CBD)Zn(O,S) soit bien sous forme « core/shell », cette explication pourrait expliquer pourquoi les dispositifs comportant ce type de couche tampon ne subissent pas de dégradation de leur Voc, le ZnS permettant de passiver la surface du CIGSe et le ZnO/Zn(OH)₂ de transporter les charges jusqu'à la couche fenêtre. La couche tampon (PVD)Zn(O,S) possédant une structure beaucoup plus homogène (pour les taux de soufre de 20 à 40 %), on peut supposer qu'elle n'est pas suffisamment favorable à la passivation des défauts en surface de l'absorbeur pour permettre d'obtenir des Voc équivalents. Une étude en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) ou la structuration de cette couche pourrait éventuellement permettre de valider cette hypothèse.

- Conclusion générale -

L'objectif de cette thèse était d'étudier le potentiel des couches minces de Zn(O,S) déposées par co-pulvérisation cathodique en tant que couche tampon alternative pour remplacer celle de CdS. Ces travaux avaient également pour but d'apporter une meilleure compréhension du fonctionnement des cellules solaires à couche tampon (CBD)Zn(O,S) et absorbeur $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, l'état de l'art ayant en effet révélé certaines particularités encore mal comprises concernant ces dispositifs. Pour répondre à ces objectifs, une approche complète a été utilisée en travaillant à la fois sur les propriétés matériau de ces couches et sur l'impact de ces propriétés sur les caractéristiques électriques des dispositifs étudiés.

Un premier travail a été réalisé sur la synthèse et l'étude des propriétés des couches minces Zn(O,S) déposées par voie chimique de manière à réaliser une référence matériau. Un protocole CBD alternatif a été développé permettant par ajout d'une faible quantité de peroxyde d'hydrogène dans le bain standard de diviser par 3 le temps de synthèse nécessaire à la croissance des couches (CBD)Zn(O,S). L'étude des propriétés de ces couches a montré que l'additif permettait de conserver les caractéristiques des couches (CBD)Zn(O,S) déposées selon les conditions expérimentales standard, l'ensemble des mécanismes de croissance étant simplement accéléré par augmentation de la concentration en ions sulfure disponibles dans le bain chimique. Une fois cette référence matériau mise en place, l'étude comparative des couches minces de (PVD)Zn(O,S) et (CBD)Zn(O,S) pour une teneur en soufre équivalente a permis de mettre en évidence l'impact de la technique de dépôt sur les propriétés structurales et optiques des couches étudiées (couche mieux cristallisée et largeur de bande interdite inférieure dans le cas de la couche tampon (PVD)ZnO_{0,3}S_{0,7}). Puis nous avons pu déterminer l'influence du taux de soufre sur les couches (PVD)Zn(O,S) et ainsi accéder au contrôle des propriétés de ces couches, ce qui reste difficilement faisable dans le cas des couches minces de (CBD)Zn(O,S).

La deuxième partie du travail, focalisée sur la caractérisation électrique des dispositifs avec couche tampon (CBD) ou (PVD)Zn(O,S), a non seulement mis en évidence la complexité du remplacement de la couche tampon CdS par une couche tampon alternative, mais également la nécessité de considérer l'ensemble du dispositif (absorbeur/couche tampon/couche fenêtre) afin d'expliquer les différents phénomènes observés. Dans le cas des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S), le remplacement de la couche de i-ZnO par une couche plus résistive (de type (Zn,Mg)O ou ZnO:O) est nécessaire lors de l'utilisation de nos absorbeurs standard afin d'éviter une baisse de Voc et FF provenant de recombinaisons aux interfaces. Il semble également que la présence de ZnO/Zn(OH)₂ dans la couche tampon (CBD)Zn(O,S) permette d'éviter la formation d'un large CBO à l'interface absorbeur/couche tampon, ce qui expliquerait les différences observées dans la littérature entre les dispositifs à couche tampon (CBD)ZnS et (CBD)Zn(O,S). Nous avons également pu mettre en évidence différents facteurs influençant le temps de stabilisation des dispositifs sous AM1.5 : épaisseur de la couche tampon, dopage de la couche fenêtre, densité de défauts en surface du CIGSe,

etc. L'ensemble des résultats obtenus lors de la caractérisation des cellules solaires à couche tampon (CBD)Zn(O,S) semble confirmer le modèle p+ développé sur les cellules à jonction CdS/CIGSe qui explique les phénomènes métastables dont souffrent ces dispositifs. Ces progrès ainsi qu'une meilleure compréhension des propriétés des couches (CBD)Zn(O,S) nous ont permis de réaliser des dispositifs stables sous éclairnement avec des rendements de l'ordre de 16 % (sans couche anti-reflet).

Pour les cellules à couche tampon (PVD)Zn(O,S), l'ajustement du taux de soufre a permis de contrôler l'alignement de bande à la jonction absorbeur/couche tampon et de permettre ainsi l'obtention de J_{sc} comparables à ceux des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S). Cependant, la structure telle quelle de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour une teneur en soufre optimale (comprise entre 20 et 40 %) ne permet pas d'obtenir les V_{oc} attendus, malgré l'optimisation des interfaces et la substitution du i-ZnO par du (Zn,Mg)O. Les pertes observées sur le V_{oc} semblent toutefois bien provenir de recombinaisons ayant lieu aux interfaces. La substitution du CdS par une couche tampon (PVD)Zn(O,S) a toutefois permis l'obtention de premiers résultats encourageants ($\eta \sim 8\%$). De nombreux efforts de recherche restent encore à fournir pour mieux comprendre ce nouveau type de dispositif.

Loin de donner une solution universelle à la substitution du (CBD)CdS, cette thèse a par contre confirmé la nécessité d'approfondir les connaissances sur les dispositifs photovoltaïques à base de CIGSe et met l'accent sur l'effort de compréhension du système dans sa globalité pour pouvoir pallier le problème du remplacement de la couche tampon. Cette condition paraît dès lors indispensable pour permettre de franchir un nouveau palier sur l'évolution des rendements de conversion de ces cellules, jusqu'alors essentiellement gouvernée par les nombreux hasards expérimentaux ayant permis d'améliorer les dispositifs et de participer à leur compréhension. Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche sur la compréhension des hétéro-interfaces dans les cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en confirmant certains points abordés avec une étude similaire sur des absorbeurs à large bande interdite. En effet, la couche tampon Zn(O,S) possédant une large bande interdite, il a été montré dans le cas de dépôt par ALD qu'elle était plus adaptée que celle de CdS pour les absorbeurs à fort taux de Ga [MARKO 2011]. Il serait intéressant d'étudier le remplacement du CdS par du (CBD)Zn(O,S) pour ce type d'absorbeur, de façon à mieux comprendre le rôle du Ga dans les défauts complexes natifs. D'autre part, dans le cas des couches tampon (PVD)Zn(O,S), une étude sur ces absorbeurs à large bande interdite permettrait de vérifier l'hypothèse du CBO à l'interface CIGSe/Zn(O,S)- le taux de soufre optimal devrait dans ce cas être augmenté, ce qui influencerait également sur la microstructure des couches et pourrait éventuellement permettre d'augmenter le V_{oc} .

- Bibliographie -

[**ABOU-RAS 2005**] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann et A.N. Tiwari, *Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells*, Thin Solid Films **480-481** (2005) 118-123

[**ALONSO 2002**] M.I. Alonso, M. Garroga, C.A. Durante Rincon, E. Hernandez et M. Leon, *Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys*, Appl. Phys. A **74** (2002) 659

[**BAR 2006**] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, R. Saez-Araoz, T. Kropp, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock, Ch.-H. Fischer et M.C. Lux-Steiner, *The electronic structure of the [Zn(S,O)/ZnS]/CuInS₂ heterointerface – Impact of post-annealing*, Chem. Phys. Lett. **433** (2006) 71-74

[**BARREAU 2001**] N. Barreau, *Elaboration et étude de couches minces de disulfure de molybdène et de dérivés de sulfure d'indium. Contribution à la réalisation de photopile*, Thèse de doctorat de l'université de Nantes (2001)

[**BECQUEREL 1839**] E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires de l'Académie des Sciences, **9** (1839) 561-567

[**BHATTACHARYA 2005**] R.N. Bhattacharya, K. Ramanathan, L. Gedvilas et B. Keyes, *Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ZnS(O,OH), Zn–Cd–S(O,OH) and CdS buffer layers*, J. Phys. Chem. Sol. **66** (2005) 1862–1864

[**BODEGARD 1994**] M. Bodegård, L. Stolt et J. Hedström, *The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications*, Proc. 12^{ème} EUPVSEC, Amsterdam (1994) 1743

[**BUFFIERE 2011**] M. Buffière, S. Harel, L. Arzel, C. Deudon, N. Barreau et J. Kessler, *Fast chemical bath deposition of Zn(O,S) buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Thin Solid Films, sous presse (doi:10.1016/j.tsf.2011.01.104)

[**BURGELMAN 1997**] M. Burgelman, F. Engelhardt, J.F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalsen, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau,

H.W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter et S. Zott, *Defects in Cu(In,Ga)Se₂ semiconductors and their role in the device performance of thin-film solar cells*, Prog. in Photovoltaics, **5** (1997) 121

[BYRNE 2010] D. Byrne, E. McGlynn, K. Kumar, M. Biswas, MO Henry et G. Hughes, *A study of drop-coated and chemical bath-deposited buffer layers for vapor phase deposition of large area, aligned, zinc oxide nanorod arrays*, Crystal Growth & Design **10** (2010) 2400-2408

[CAHEN 1989] D. Cahen et R. Noufi, *Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe₂ solar cell performance*, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 558

[CANAVA 2003] B. Canava, J. Vigneron, A. Etcheberry, D. Guimard, P.P. Grand, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, S. Ould Saad Hamatly, Z. Djebbour et D. Mencaraglia, *Studies of buried interfaces Cu(In,Ga)Se₂/CdS XPS and electrical investigations*, Thin Solid Films **431-432** (2003) 289–295

[CHAPARRO 2002] M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Klaer, M. J. Romero et M. M. Al-Jassim, *Study of CuInS₂/buffer/ZnO solar cells with chemically deposited ZnS-In₂S₃ buffer layers*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **10** (2002) 465-480

[CHOUBRAC-GUIGNARD 2010] L. Choubrac et G. Guignard, *Synthèse et caractérisations physico-chimiques de nouveaux composés pour des cellules photovoltaïques*, manuscrit de stage de M1 de l'université de Nantes.

[COCHET 2005] Y. Cochet, *Pétrole Apocalypse*, Fayard, Paris (2005)

[CONTRERAS 1996] M.A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane et R. Noufi, *Defect chalcopyrite Cu(In_xGa_{1-x})₃Se₅ materials and high Ga content Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells*, Proc. 25^{ème} IEEE PVSC, Washington (1996) 809-812

[CONTRERAS 2003] M.A. Contreras, T. Nakada, H. Hongo, A.O. Pudov et J.R. Sites, *ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cells with 18.6 % efficiency*, Proc. 3^{ème} WCPEC, Osaka (2003) 570-573

[COUZINIE-DEVY 2009] F. Couzinie-Devy, *Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ : adaptation des propriétés de l'absorbeur à la couche tampon d'(In,Al)₂S₃ co-évaporée*, Thèse de doctorat de l'université de Nantes (2009)

[CWIL 2007] M. Ćwil, M. Igalson, P. Zabierowski et S. Siebentritt, *Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se solar cells*, J.Appl. Phys. **103** (2008) 063701

[DEL CUETO 2008] J.A. del Cueto, S. Rummel, B. Kroposki, C. Osterwald, et A. Anderberg, *Stability of CIS/CIGS modules at the outdoor test facility over two decades*, 33rd IEEE PVSC, San Diego (2008) 211-215

[DONA 1994] J. M. Doña et J. Herrero, *Process and film characterization of chemical bath-deposited ZnS thin films*, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 205

[EISGRUBER 1998] I.L. Eisgruber, J.E. Granata, J.R. Sites, J. Hou et J. Kessler, *Blue photon modification of diode barrier in CuInSe₂ solar cells*, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, **53** (1998) 367

[ENERDATE 2011] ENERDATA, Global Energy Statistical Yearbook (2011) <http://yearbook.enerdata.net>.

[ENNAOUI 2001] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M.Ch. Lux-Steiner, W. Riedl et F. Karg, *High efficiency Cd-free CIGSSe thin film solar cell with solution grown zinc compound buffer layers*, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, **67** (2001) 31-40

[ENNAOUI 2002] A. Ennaoui, Rapport du projet européen NEBULES, ENK6 2002-00664

[ENNAOUI 2006] A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz et M.Ch. Lux-Steiner, *Highly-efficient Cd-free CuInS₂ thin-film solar cells and mint-modules with Zn(S,O) buffer layers prepared by an alternative chemical bath process*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **14** (2006) 499-511

[EPIA 2010] EPIA (European Photovoltaic Industry Association), Global market outlook for photovoltaic until 2014 (2010) <http://www.epia.org/>

[FELIERS 2001] C. Féliers, L. Patria, J. Morvan et A. Laplanche, *Le peroxyde d'hydrogène en désodorisation physicochimique : rôle de la composition de la solution de lavage dans le mécanisme d'action*, Rev. Sci. Eau, **14/1** (2001) 3-20

[FIRST SOLAR 2008] Site web officiel de l'entreprise FirstSolar, <http://www.firstsolar.com/>

[FROMENT 1995] M. Froment et D. Lincot, *Phase formation processes in solution at the atomic level: metal chalcogenide semiconductors*, Electrochimica Acta **40** (1995) 1293-1303

[FUERTES MARRON 2003] D. Fuertes Marron, *Structural and electronic characterization of thin film solar cells based on CVD-grown CuGaSe₂*, Thèse de doctorat de l'université de Berlin (2003)

[FURLONG 1998] M.J. Furlong, M. Froment, M.C. Bernard, R. Cortès, A.N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg et D. Lincot, *Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe₂*, Journal of Crystal Growth **193** (1998) 114-122

[GABOR 1994] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi et A.M. Hermann, *High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})Se₃ precursor films*, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 198

[GALL 2006] S. Gall, *Dépôt de couches tampon d'In₂S₃ pour cellules solaires en couches minces : optimisation de l'interface avec le Cu(In,Ga)Se₂*, Thèse de doctorat de l'université de Nantes.

[GLOECKLER 2003] M. Gloeckler, C.R. Jenkins et J.R. Sites, *Explanation of light/dark superposition failure in CIGS solar cells*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **763** (2003) B5.20.1

[GLOECKLER 2005] M. Gloeckler et J.R. Sites, *Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells*, Thin Solid Films **480-481** (2005) 241-245

[GREEN 2010] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Solar cell efficiency tables (version 36)*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **18** (2010) 346-352

[GRIMM 2009] A. Grimm, R. Klenk, S. Lehmann, A. Neisser et I. Lauermann, *Deposition of Zn(O,S) buffer layers by reactive sputtering – impact of substrate temperature on layer composition and solar cell performance*, Proc. 24^{ème} EUPVSEC, Hamburg (2009) 2905-2907

[HAIMBODI 2000] M.H. Haimbodi, E. Gourmelon, P.D. Paulson, R.W. Birkmire et W.N. Shafarman, *Cu(In,Al)Se₂ thin films deposited by multisource evaporation*, Proc. 28^{eme} IEEE PVSC, Anchorage (2000) 862

[HAN 2009] Q. Han, J. Zhu, W. Zhu, X. Yang, L. Lu et X.Wang, *Spontaneous growth of copper sulfide nanowires from elemental sulfur in carbon-coated Cu grids*, Materials Letters **63** (2009) 2358–2360

[HARISKOS 2005] D. Hariskos, S. Spiering et M. Powalla, *Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules*, Thin Solid Films **480–481** (2005) 99–109

[HARISKOS 2007] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, M. Powalla, N. Naghavi et D. Lincot, *The ZnS/ZnMgO buffer combination in CIGS-based solar cells*, 22^{eme} EUPVSEC, Milan (2007) 1907-1910

[HARISKOS 2009] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot et M. Powalla, *The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells Part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **17** (2009) 479-488

[HERBERHOLZ 1999] R. Herberholz, U. Rau, H.W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K.W. Benz et D. Cahen, *Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **6** (1999) 131-139

[HESKE 1999] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, S. Kakar, M.M. Grush, T.A. Callcott, F.J. Himpsel, D.L. Ederer, R.C.C. Perera, W. Riedl et F. Karg, *Observation of intermixing at the buried CdS/CIGSe thin film solar cells heterojunction*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1451

[HEZEL 2004] R. Hezel, *Progress in manufacturable high-efficiency silicon solar cells*, Adv. in Solid State Phys. **44** (2004) 39-49

[HODES 2003] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York, Ed. Dekker (2003)

[HUBERT 2007] C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry et D. Lincot, *Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer*

layers in basic aqueous ammonia solutions - Cell results with electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ absorbers, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6032-6035

[HUBERT 2008] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec et D. Lincot, *A better understanding of the growth mechanism of $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ chemical bath deposited buffer layers for high efficiency $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells*, *Physica Status Solidi A* **205** (2008) 2335–2339

[HUBERT 2009] C. Hubert, N. Naghavi, O. Roussel, O. Etcheberry, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, O. Kerrec et D. Lincot, *The $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})/\text{ZnMgO}$ buffer in thin film $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -based solar cells- Part I: Fast chemical bath deposition of $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ buffer layers for industrial application on co-evaporated and electrodeposited $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells*, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **17** (2009) 470-478

[HULQVIST 2007] A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, M. Ruth et M. Edoff, *Optimization of i-ZnO window layers for $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with ALD buffers*, *Proc. 22eme EUPVSEC*, Milan (2007) 2381-2384

[IGALSON 1996] M. Igalson, et H.W. Schock, *The metastable changes of the trap spectra of CuInSe_2 based photovoltaic devices*, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5765-5769

[IGALSON 2003] M. Igalson, M. Bodegård et L. Stolt, *Reversible changes of the fill factor in the $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells*, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **80** (2003) 195–207

[IGALSON 2007] M. Igalson, M. Čwil et M. Edoff, *Metastabilities in the electrical characteristics of CIGS devices: experimental results vs theoretical predictions*, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6142–6146

[JAFFE 2001] J. Jaffe et A. Zunger, *Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors*, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 241304

[JAGER-WALDAU 2009] A. Jäger-Waldau, *Research, solar cell production and market implementation*, PV status report (2009)

[KALM 1961] M. J. Kalm, *Peroxide desulfurization of thiourea*, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 2925–2929

[KAUFMANN 2002] Ch. Kaufmann. *Chemical Bath Deposition of Thin Semiconductor Films for Use as Buffer Layers in CuInS₂ Thin Film Solar Cells*. Thèse de doctorat de l'université d'Oxford (2002)

[KAUR 1980] I. Kaur, D. K. Pandya et K. L. Chopra, *Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films*, J. Electrochem Soc. **127** (1980) 943

[KESSLER 1992] J. Kessler, K.-O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H.W. Schock, D. Lincot, R. Ortega et J. Vedel, *Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics*, Proc. 6^{ème} IPSEC, New Delhi (1992) 1005

[KESSLER 1993] J. Kessler, M. Ruckh, D. Hariskos, U. Rühle, R. Menner et H. W. Schock, *Interface engineering between CuInSe₂ and ZnO*, Proc. 25^{ème} IEEE PVSC, Louisville (1993) 447

[KIMURA 1999] R. Kimura, T. Mouri, T. Nakada, S. Niki, A. Yamada, P. Fons, T. Matsuzawa, K. Takahashi et A. Kunioka, *Effects of sodium on CuIn₃Se₅ thin films*, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L899-L901

[KLENK 2001] R. Klenk, *Characterization and modeling of chalcopyrite solar cells*, Thin Solid Films **387** (2001) 135–140

[KUSHIYA 1996] K. Kushiya, T. Nii, I. Sugiyama, Y. Sata, Y. Inamori et H. Takeshita, *Application of Zn compound buffer layer for polycrystalline CuInSe₂-based thin-film solar cells*, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4383-4388

[KUSHIYA 2000] K. Kushiya et O. Yamase, *Stabilization of PN heterojunction between Cu(In,Ga)Se₂ thin film absorber and ZnO window layer with Zn(O,S,OH)_x buffer*, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 2577-2582

[KUSHIYA 2009] K. Kushiya, Y. Tanaka, H. Hakuma, Y. Goushi, S. Kijima, T. Aramoto et Y. Fujiwara, *Interface control to enhance the fill factor over 0.70 in a large-area CIS-based thin-film PV technology*, Thin Solid Films **517** (2009) 2108-2110

[LANY 2005] S. Lany et A. Zunger, *Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors*, Phys. Rev. B **72** (2005) 035215

- [**LANY 2006**] S. Lany et A. Zunger, *Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the ($V_{Se}-V_{Cu}$) vacancy complex*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 113725
- [**LANY 2008**] S. Lany et A. Zunger, *Intrinsic DX centers in ternary chalcopyrite semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 016401
- [**LAUERMANN 2009**] I. Lauermann, T. Kropp, D. Vottier, A. Ennaoui, W. Eberhardt et E. F. Aziz, *In situ analysis of the Zn(S,O) buffer layer preparation for chalcopyrite solar cells by Zn L-edge X-Ray absorption spectroscopy*, Chem Phys Chem **10** (2009) 532-535
- [**MALM 2005**] U. Malm, J. Malmström, C. Platzer-Björkman et L. Stolt, *Determination of dominant recombination paths in CIGSe thin-film solar cells with ALD-ZnO buffer layers*, Thin Solid Films **480-481** (2005) 208
- [**MALMSTROM 2005**] J. Malmström, *On generation and recombination in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells*, Thèse de doctorat de l'université d'Uppsala (2005)
- [**MARKO 2010**] H. Marko, *Développement de dispositifs photovoltaïques à base de CIGSe à grande bande interdite*, Thèse de doctorat de l'institut polytechnique de Grenoble (2010)
- [**MEYER 1999**] Th. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi et U. Rau, *A model for the open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **8** (1999) 43-52
- [**MEYER 2004**] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer et C. Wang, *Structural properties and bandgap bowing of ZnO_{1-x}S_x thin films deposited by reactive sputtering*, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4929-4931
- [**MIASOLE 2010**] Miasolé, *MiaSolé achieves 15.7% efficiency with commercial-scale CIGS thin film solar modules*, <http://www.miasole.com> (2010)
- [**MICKELSEN 1981**] R.A. Mickelsen et W.S. Chen, *Development of a 9.4 % efficient thin-film CuInSe₂/CdS solar cell*, Proc. 15^{eme} IEEE PVSC, Kissimee (1981) 800-804
- [**MINEMOTO 2000**] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura et Y. Hamakawa, *Preparation of Zn_{1-x}Mg_x films by radio frequency magnetron sputtering*, Thin Solid Films **372** (2000) 173-176

[MINEMOTO 2000-2] T. Minemoto, H. Takakura, Y. Hamakawa, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, et T. Negami, *Highly efficient Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using novel window layer of (Zn,Mg)O films*, Proc. 16^{ème} EUPVSEC, Londres (2000) 686-689

[MINEMOTO 2001] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama et M. Kitagawa, *Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67** (2001) 83

[MINEMOTO 2010] T. Minemoto, A. Okamoto et H. Takakura, *Sputtered ZnO-based buffer layer for band offset control in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Présentation orale E-MRS, Strasbourg (2010) M-08_5

[MONIG 2010] H. Mönig, Ch.-H. Fischer, A. Grimm, R. Caballero, C. A. Kaufmann, N. Allsop, B. Johnson, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, C. Camus, S. Lehmann, M. C. Lux-Steiner et I. Lauermann, *Cu-depletion of chalcopyrite thin films: experimental evidence for a defect induced surface reconstruction with an extension in depth in the sub-nanometer regime*, Présentation orale E-MRS, Strasbourg (2010) M-10_3

[MUNZEL 2001] M. Munzel, C. Deibel, V. Dyakonov, J. Parisi, W. Riedl et F. Karg, *Electrical characterization of defects in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells containing a ZnSe or a CdS buffer layer*, Thin Solid Films **387** (2001) 231-234

[NAGHAVI 2009] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H.Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari et T. Törndahl, *Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **18** (2010) 411-433

[NAGHAVI 2011] N. Naghavi, G. Renou, V. Bockelee, F. Donsanti, P. Genevee, M. Jubault, J.F. Guillemoles et D. Lincot, *Chemical deposition methods for Cd-free buffer layers in CI(G)S solar cells: Role of window layers*, Thin Solid Films, sous presse (doi:10.1016/j.tsf.2011.01.091)

[NAKADA 1999] T. Nakada et A. Kunioka, *Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2444

[NAKADA 2000] T. Nakada et M. Mizutani, *Improved efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell with chemically deposited ZnS buffer layers by air-annealing*, Proc. 28^{eme} IEEE PVSC, Anchorage, USA (2000) 529

[NAKADA 2001] T. Nakada, *Diffusion behavior and microstructural properties of the CBD-ZnS/CIGS interface boundary*, Proc. MRS, San Fransisco (2001) H7.1.1-9

[NAKADA 2010] Conversation privée

[NELSON 1992] A.J. Nelson, D.W. Niles, D. Rioux, R. Patel et H. Höchst, *Soft X-ray photoemission investigation of the effect of In doping in CdS/CuInSe₂ heterojunction formation*, J. Appl. Phys. **72** (1992) 5888

[NGUYEN 2003] Q. Nguyen, K. Orgassa, I. Koetschau, U. Rau et H. W. Schock, *Influence of heterointerfaces on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with CdS and In(OH_x,S_y) buffer layers*, Thin Solid Films, **431-432** (2003) 330-333

[NIEMEGEERS 1995] A. Niemegeers, M. Burgelman et A. De Vos, *On the CdS/CuInSe₂ conduction band discontinuity*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995), 843

[NIEMEGEERS 1998] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, et H.-W. Schock, *Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **6** (1998) 407–421

[NISHIWAKI 1998] M. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami et T. Wada, *MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂/ Mo interfaces in high efficiency Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells*, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L71

[NREL 2011] Site web officiel du laboratoire de recherche NREL (National Renewable Energy Laboratory), <http://www.nrel.gov/solar/>

[O'BRIEN 2000] P. O'Brien, D. J. Otway et D. Smyth-Boyle, *The importance of ternary complexes in defining basic conditions for the deposition of ZnS by aqueous chemical bath deposition*, Thin Solid Films **361-362** (2000) 17-21

[OCHA 2009] Site web officiel de l'OSHA (Occupational Safety&Health Administration of USA) <http://www.osha.gov/SLTC/cadmium/index.html>

[OHTAKE 1995] Y. Ohtake, K. Kushiya, M. Ichikawa, A. Yamada et M. Konagai, *Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ZnSe buffer layers*, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 5949-5955

[OHTAKE 1998] Y. Ohtake, S. Chaisitsak, A. Yamada et M. Konagai, *Characterization of ZnIn_xSe_y thin films as a buffer layer for high efficiency Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells*, Jap. J. Appl. Phys. **37** (1998) 3220–3225

[ORTEGA-BORGES 1992] R. Ortega-Borges, D. Lincot et J. Vedel, 11th EUPVSEC, Montreux, (1992) 862

[ORTON 1982] J.W. Orton, B.J. Goldsmith, J.A. Chapman et M.J. Powell, *The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulphide layers*, J. Appl. Phys. **53** (1982) 1602

[OZSAN 1994] M.E. Ozsan, D.R. Johnson, M. Sadeghi, D. Sivapathasundaram, L.M. Peter, M.J. Furlong, G. Goodlet, A. Shingleton, D. Lincot, B. Mokili, J. Vedel, *Optical and electrical characterization of chemically deposited cadmium sulfide thin films*, Proc. 24^{eme} IEEE PVSC, Waikaloa (1994) 327-330

[PAINCHAUD 2010] T. Painchaud, *Mécanisme de croissance des couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ co-évaporées : vers des synthèses rapides et à basse température*, Thèse de doctorat de l'université de Nantes (2010)

[PERSSON 2006] C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl et M. Edoff, *Strong valence-band offset bowing of ZnO_{1-x}S_x enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 146403

[PHOTON 2011] M.B. Krause et G. Herring, *A l'attaque de First Solar*, Photon 06/2011 (2011) 14-21

[PLATZER-BJORKMAN 2006] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler et L. Stolt, *Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 044506

[PLATZER-BJORKMAN 2006-2] C. Platzer-Björkman, *Band alignment between ZnO-based and Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high efficiency solar cells*, Thèse de doctorat de l'université d'Uppsala (2006)

[PLATZER-BJORKMAN 2010] C. Platzer-Björkman, P. Zabierowski, J. Pettersson, T. Törndahl et M. Edoff, *Improved fill factor and open circuit voltage by crystalline selenium at the Cu(In,Ga)Se₂/buffer layer interface in thin film solar cells*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **18** (2010) 249-256

[PUDOV 2005] A.O. Pudov, J.R. Sites, M.A. Contreras, T. Nakada et H.-W. Schock, *CIGS J-V distortion in the absence of blue photons*, Thin Solid Films **480-481** (2005) 273-278

[RAMAJOTHI 2004] J. Ramajothi, S. Dhanuskodi et K. Nagarajan, *Crystal growth, thermal, optical and microhardness studies of tris-zinc sulphate-a semi organic NLO material*, Crys. Res. Technol. **39**, (2004) 414-420

[RAU 1998] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch et F. Karg, *Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Sol. State. Comm. **107** (1998) 59

[RAU 2001] U. Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, A. Jasenek et H.W. Shock, *Device Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cells-Some Open Questions*, Proc. MRS, Warrendale (2001) H.9.1.1

[REACH 2011] Site officiel du Cadmium Reach Consortium, <http://www.reach-cadmium.eu/>

[RUBERTO 1987] M.N. Ruberto et A. Rothwarf, *An experimental and theoretical study of the time dependent open circuit voltage in CuInSe₂/CdS solar cells*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 1329-1334

[RUCKH 1996] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter et H.W. Schock, *Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*, Sol. Energy Mat. Sol. Cells **41** (1996) 335

[RUDMANN 2003] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaslin, F.J. Haug et H. Zogg, *Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*, Thin Solid Films **431** (2003) 37

- [**SADAMURA 2010**] H. Sadamura, N. Suzuki, C. Sotome et Y. Kanzaki, *Electrochemical disinfection using palladium-coated carbon cloth electrodes II. Electrochemical disinfection using solar battery*, *Electrochemistry*, **78** (2000) 594-596
- [**SCHEDER-NIEDRIG 2009**] T.J. Scheder-Niedrig, A. Dempewolf, F. Bertram, J. Christen, R. Nuernberg, N. Allsop, F. Wuensch, J. Klaer, M. Lux-Steiner S. Reichlmaier et D. Paul, *Point contact passivation layers for an enhanced performance of thin film solar cell based on wider-band gap chalcopyrites*, *Proc. MRS*, San Francisco (2009) M.9.9
- [**SCHMIDT 1993**] D. Schmidt, M. Ruckh, F. Grunwald et H.W. Schock, *Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2* , *Phys. Rev. B* **65** (2002) 081402
- [**SCHOLDSTROM 2010**] J. Schöldström, U. Zimmermann and M. Edoff, *Dynamic radiative properties of the Cu(In,Ga)Se_2 layer during the co-evaporation process*, *Prog. Photovolt. Res. App.*, **18** (2010) 321-327
- [**SCHONHERR 2010**] S. Schönherr, M. Oertel, U. Reislöhner et H. Metzner, *Electrical behaviour of CIS solar cells under spectral illumination*, <http://www.ifk.uni-jena.de>
- [**SCOFIELD 1994**] J.H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant et R. Noufi, *Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells*, *Proc. 24th IEEE, Waikoloa* (1994) 164-167
- [**SCOFIELD 1995**] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard et P. Predecki, *Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin film solar cells*, *Thin Solid Film* **260** (1995) 26
- [**SEO 2010**] H. Seo, Y.-J. Cho, J. Kim, S. M. Bobade, K.-Y. Park, J. Lee et D.-K. Choi, *Permanent optical doping of amorphous metal oxide semiconductors by deep ultraviolet irradiation at room temperature*, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 222101
- [**SHAFARMAN 2003**] W. Shafarman et L. Stolt, *Cu(In,Ga)Se_2 solar cells*, dans S. Hegedus et A. Luque, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2003, John Wiley and Sons Ltd, West Sussex

[**STANKIEWICZ 2009**] K. Stankiewicz, A. Donmez, P. Zabierowski, F. Couzinie-Devy et N. Barreau, *Correlations between metastable defect distributions and carrier transport mechanisms in CIGSe based solar cells*, Communication par affiche, 24^{eme} EUPVSEC, Hamburg (2009)

[**TANUMA 1993**] S. Tanuma, C.J. Powell et D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*, Surf. Interface Anal. **21** (1993) 165-176

[**TOPIC 1997**] M. Topič, F. Smole et J. Furlan, *Examination of blocking current-voltage behaviour through defect chalcopyrite layer in ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cell*, Sol. En. Mat. Sol. Cells **49** (1997) 311–317

[**TURCU 2003**] M. Turcu et U. Rau, *Fermi level pinning at CdS/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ interfaces: effect of chalcopyrite alloy composition*, Journal of the Physics and Chemistry of Solids **64** (2003) 1591-1595

[**UHL 2009**] A. Uhl et C. Platzer-Björkman, *Comparison of ZnS-based buffer layers by chemical bath deposition and atomic layer deposition*, Proc. MRS (2009) 1165-M05-02

[**URBANIAK 2009**] A. Urbaniak et M. Igalson, *Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂*, J. Appl. Phys. **106** (2009) 063720

[**VIRTUANI 2006**] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J.H. Werner et M. Acciari, *Influence of Cu-content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, J. Appl. Phys., **99** (2006) 014906

[**WEI 1995**] S.H. Wei et A. Zunger, *Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys*, J. Appl. Phys. **78** (1995) 3846-3856

[**WITTE 2010**] W. Witte, D. Hariskos et M. Powalla, *Comparison of charge distributions in CIGS thin-film solar cells with ZnS/(Zn,Mg)O and CdS/i-ZnO buffers*, Thin Solid Films, sous presse (doi:10.1016/j.tsf.2010.12.127)

[**ZABIEROWSKI 2001**] P. Zabierowski, U. Rau et M. Igalson, *Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Thin Solid Films **387** (2001) 147-150

[ZABIEROWSKI 2007] P. Zabierowski et C. Platzer-Björkman, *Influence of metastabilities on the efficiency of CIGSe-based solar cells with CdS, Zn(O,S) et (Zn,Mg)O buffers*, Proc. 22^{ème} EUPVSEC, Milan (2007) 2395-2400

[ZABIEROWSKI 2010] P. Zabierowski, *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film photovoltaic devices*, Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends, Nova Science (2010)

[ZHANG 2002] S.B. Zhang et S.H. Wei, *Reconstruction and energetic of the polar (112) and (-1-1-2) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂*, Phys. Rev. B **65** (2002) 081402

[ZSW 2010] ZSW, *Neuer weltrekord mit effizienter solarzelle*, presseinformation 11/2010, <http://www.zsw-bw.de>

.

Annexes

ANNEXE I. Propriétés physico-chimique des composés ZnO et ZnS

Cette annexe a pour objectif de dresser sous forme de tableau une liste comparative non exhaustive des propriétés physico-chimiques des composés ZnO et ZnS. Y seront également décrites les propriétés cristallines utilisées lors de l'analyse des mesures de diffraction.

Propriétés	Oxyde de zinc (ZnO)	Sulfure de zinc (ZnS)
Structure cristalline	▪ Zincite (hexagonale compacte)	▪ Blende (cubique face centrée) ▪ Wurtzite (hexagonale compacte)
Paramètres de maille	a = 3,25 ; c = 5,21	a = 5,41 a = 3,82 ; c = 6,26
Electronégativité de l'anion	3,44	2,58
Rayon atomique de l'anion	0,75 Å	1,02 Å
Masse volumique	5,72 g/cm ³	entre 3,9 et 4,2 g/cm ³
Bande interdite (couche mince PVD)	3,1-3,4 eV (directe)	3,6-3,8 eV (directe)
Dopage	Intrinsèque à type n (suivant le taux de lacunes d'oxygène)	Intrinsèque
Applications (couche minces)	Photovoltaïque, capteurs chimiques, laser	Electronique, produit luminescent, pigment

Tableau I.1. Tableau récapitulatif des différentes propriétés des couches minces de ZnO et ZnS déposées par PVD.

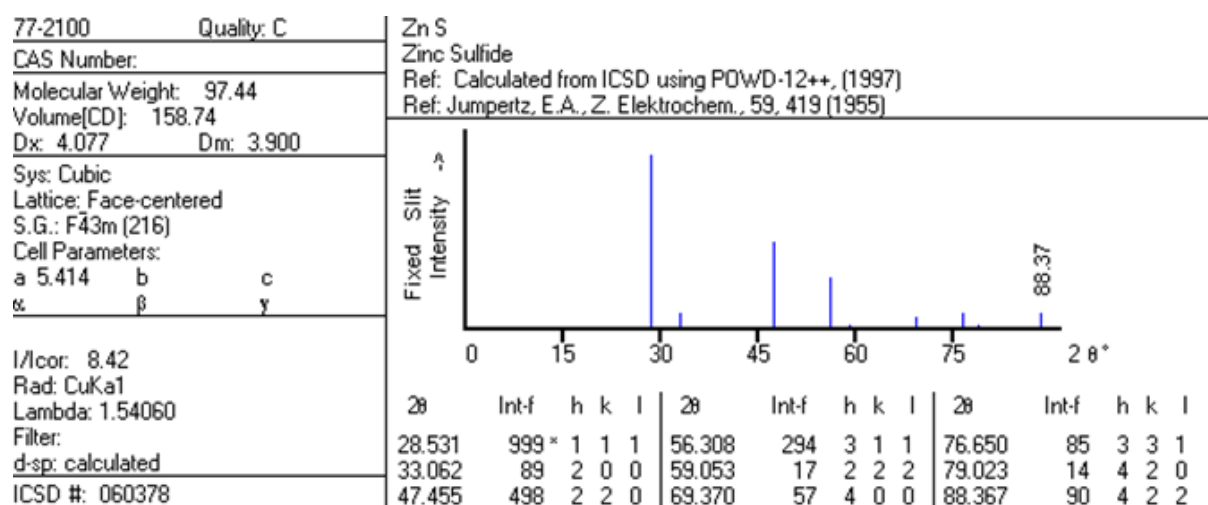


Figure I.1. Fiche JCPDS utilisée pour la structure ZnS blende (77-2100).

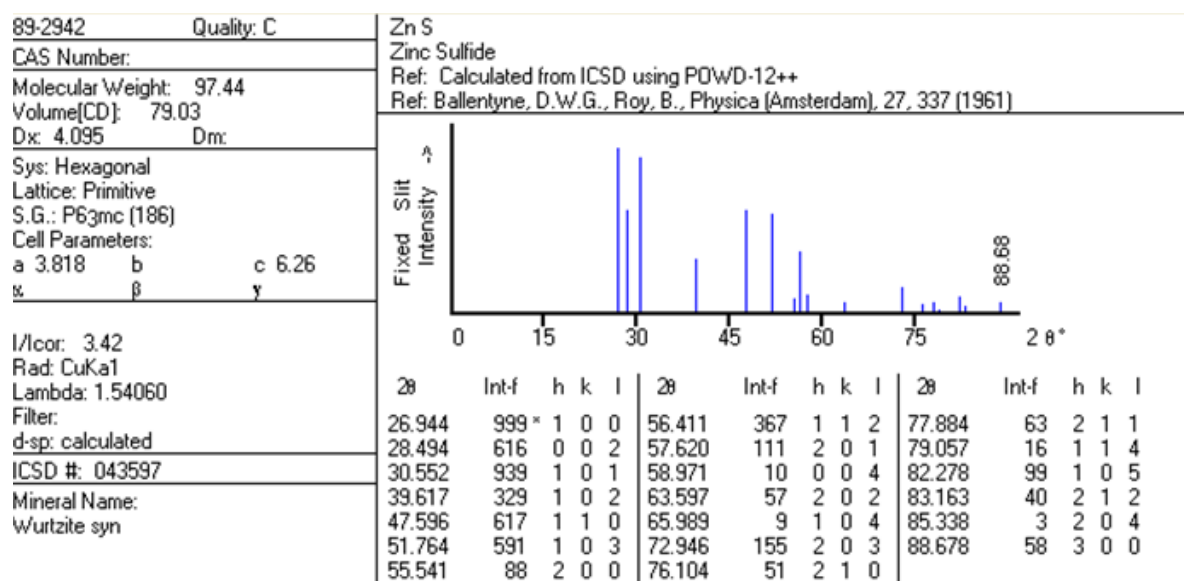


Figure I.2. Fiche JCPDS utilisée pour la structure ZnS wurtzite (89-2942).

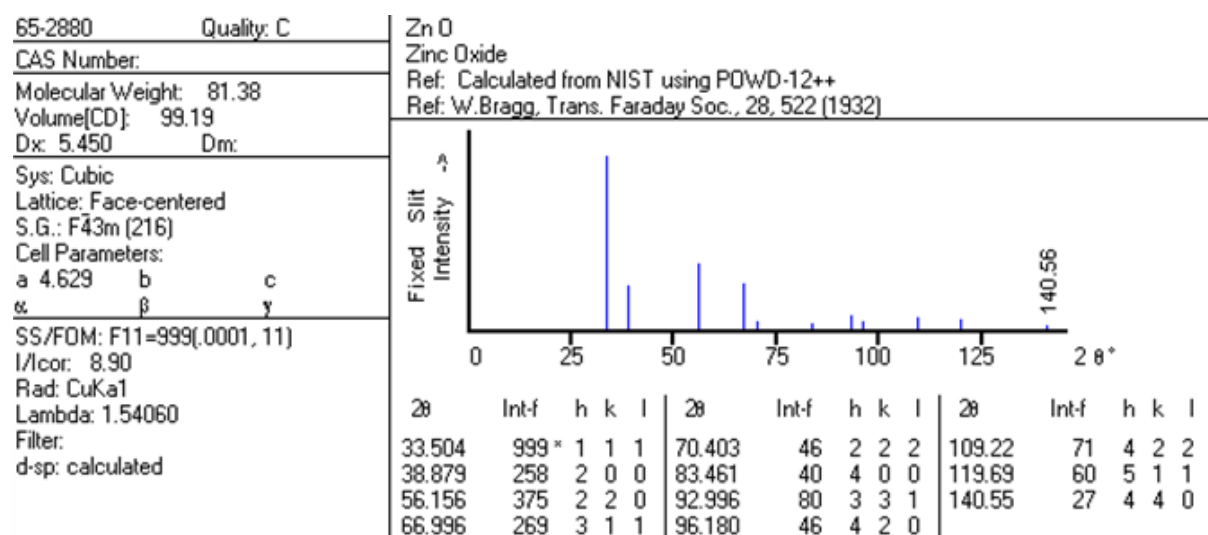


Figure I.3. Fiche JCPDS utilisée pour la structure ZnO zincite (65-2880).

ANNEXE II. Influence du substrat sur la morphologie des couches minces (CBD)Zn(O,S)

L'impact des propriétés de surface du substrat sur la croissance et les propriétés des couches minces déposées par CBD mérite d'être souligné. Dans cette annexe, nous verrons tout d'abord d'une manière très générale les forces qui gouvernent l'interaction substrat/particule dans le bain afin de comprendre les différents facteurs pouvant influencer la croissance des couches. Nous verrons ensuite l'exemple du dépôt de couches minces Zn(O,S) sur différents types de substrats pour conclure sur l'importance de définir précisément le substrat en question avant toute étude sur les propriétés des couches minces déposées par bain chimique.

▪ Principe d'interaction entre les particules et le substrat lors du dépôt par bain chimique (adaptation de [HODES 2003])

Lors de la formation des nanoparticules dans le bain chimique, leur devenir dépend des forces d'interaction entre elles et avec le substrat (ou tout autre solide). Les particules se rapprochent tout d'abord les unes des autres par transport de matière dans la solution (dû au mouvement brownien ou aux phénomènes de convection et de sédimentation), puis lorsqu'elles sont suffisamment proches, ce sont les forces entre les particules qui déterminent leur état final. Si la résultante de ces forces est répulsive, les particules restent séparées sous forme colloïdale. Si elle est attractive, il y a formation et croissance d'agrégats et éventuellement précipitation ou adsorption sur une surface. En CBD, la formation d'une couche mince requiert à la fois des forces attractives particule/particule et particule/substrat.

Les forces dominantes dans ces phénomènes d'interaction à l'échelle moléculaire sont celles de **Van Der Waals** (VdW). Ces forces ont lieu entre tous types de particules, de l'atome à l'agrégat, peu importe sa charge électrique et sont dues à l'interaction entre dipôles induits (résultant des fluctuations de la distribution de la densité électronique du corps). L'énergie d'interaction de VdW entre deux atomes ou molécules, E , est inversement proportionnelle à la puissance 6 de la distance entre ces deux corps :

$$E \propto \frac{-1}{d^6} \quad (\text{Eq. II-1})$$

A l'échelle macroscopique (incluant microscopique et nanoscopique), cette énergie dépend également de la géométrie des corps en interaction. Le tableau II.1 ci-dessous résume

différentes valeurs de la force de VdW pour les diverses géométries présentent dans le bain chimique (petite particule, grosse particule, substrat). Deux échelles différentes sont également prises en compte, suivant que la distance entre les particules soit inférieure ou supérieure au rayon des particules. Des cas intermédiaires sont également possibles ($d \approx r$), avec une dépendance intermédiaire à la distance entre les deux corps. Le coefficient de Hamaker, A , dépend de la nature des particules ainsi que du milieu. Il est homogène à une énergie et peut varier de plusieurs dizaines de kT suivant le système considéré.







Géométrie	Energie	Force
	$\frac{-16 A r_1^3 r_2^3}{9 d^6}$	$\frac{-32 A r_1^3 r_2^3}{3 d^7}$
	$\frac{-16 A r^6}{9 d^6}$	$\frac{-32 A r^6}{3 d^7}$
	$\frac{-A r_1 r_2}{6(r_1 + r_2) d}$	$\frac{-A r_1 r_2}{6(r_1 + r_2) d^2}$
	$\frac{-A r}{12 d}$	$\frac{-A r}{12 d^2}$
	$\frac{-2 A r^3}{9 d^3}$	$\frac{-2 A r^3}{3 d^4}$
	$\frac{-A r}{6 d}$	$\frac{-A r}{6 d^2}$

Tableau II.1. Exemples d'énergies et de forces attractives entre deux corps de géométries différentes (avec A la constante de Hamaker, $r(r_1, r_2)$ le rayon des particules sphériques et d la distance entre la surface des deux corps).

Lorsque la distance entre les particules devient trop grande (i.e. que le temps d'action de la force est comparable à celui des fluctuations électroniques donc à la fréquence du « plasma »), soit à partir d'une centaine de nanomètres, les forces de VdW sont négligeables devant les phénomènes de diffusion et de convection ayant lieu dans la solution. En revanche, lorsque la distance entre les particules tend vers zéro, ces forces attractives tendent vers l'infini. Cependant, à cette distance (quelques dixième de nanomètres) rentre en compte le phénomène de répulsion des cortèges électroniques, prédominant à cette échelle. La résultante de ces deux forces est décrite par la figure II.1.

L'adhésion d'une particule sur un substrat a lieu lorsque la distance de séparation entre les deux corps est d'environ une distance interatomique. Si l'on considère les forces de VdW dominantes, le travail nécessaire pour séparer deux unités d'aires à l'infini est proportionnel à $A/12\pi z^2$ (d'après le tableau II-1, avec z la distance interatomique). C'est l'énergie nécessaire à la création de deux nouvelles surfaces, i.e. 2γ avec γ l'énergie de surface du solide. On peut donc exprimer la force d'adhésion au contact F en fonction de l'énergie de surface γ :

$$F = 4\pi r\gamma \quad (\text{Eq. II-2})$$

Cette relation est clairement très simplifiée et basée sur de nombreuses approximations (validité de la constante de Hamaker à cette distance, particule et surface de même nature), mais permet une estimation de la force d'adhésion entre les particules et avec le substrat.

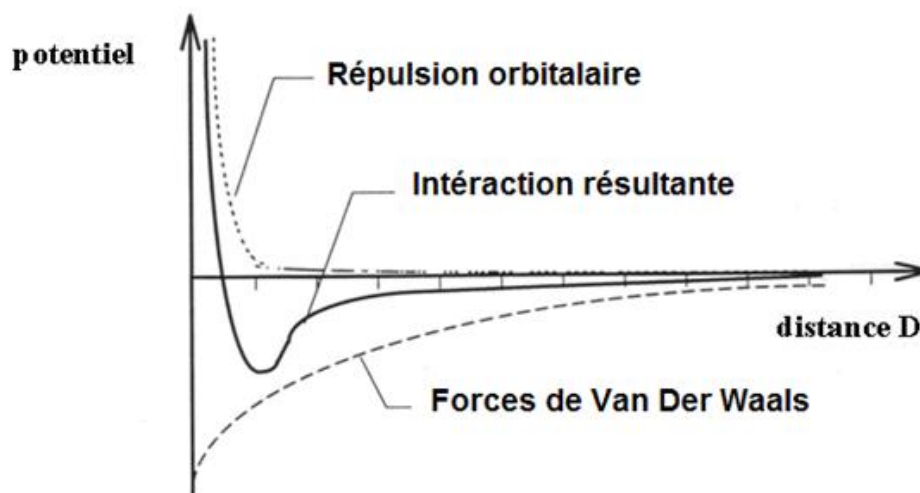


Figure II.1. Résultante des forces d'interaction entre deux particules en tenant compte des forces attractives de Van Der Waals et des forces répulsives orbitales.

Un autre type de force peut intervenir lors de la synthèse de couches minces par CBD, il s'agit des **forces électrostatiques**. En effet, pour des particules solides dispersées en milieu liquide, il existe généralement une séparation de charge à la frontière de deux phases, due aux espèces ioniques adsorbées en surface, ou encore à la dissociation dans l'eau des oxydes en surface :



Cette charge de surface peut être contrebalancée par les charges présentes dans l'électrolyte : on a donc formation d'une double couche électriquement neutre autour de la

surface. Cependant la contre-charge provenant de l'électrolyte n'est pas fixe et forme un nuage plus ou moins diffus autour de la particule, suivant la concentration en espèces chargées dans la solution. Ceci permet de calculer la longueur de Debye κ relative au système, à savoir l'échelle de longueur sur laquelle les charges électriques de l'électrolyte écrantent le champ électrostatique de la particule :

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 z^2 n}{\epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-4})$$

avec z la charge ionique, n la concentration ionique, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ la constante diélectrique du matériau (considérée comme constante malgré la taille des particules). La figure II.2 représente le phénomène de double couche à l'interface solide-liquide dans le cas d'une surface plane. L'épaisseur de la couche diffuse (également appelée couche de Gouy) est l'inverse de κ et le potentiel y décroît exponentiellement. La couche diffuse contient la couche de Helmholtz, qui correspond à une phase de transition durant laquelle le potentiel peut décroître linéairement dû à une moins grande fluctuation du nuage ionique en solution à l'extrême surface du solide. Typiquement, pour des solutions concentrées ($> 0,1 \text{ M}$), l'épaisseur de la couche diffuse est de l'ordre du nanomètre alors qu'elle peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres pour des solutions diluées.

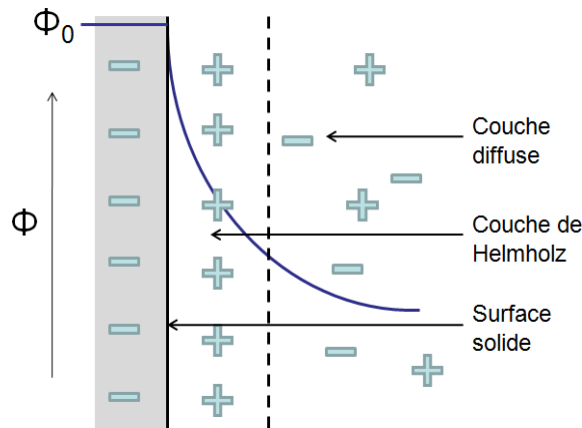


Figure II.2. Représentation schématique de la double couche électrique à l'interface solide-liquide.

Le chevauchement des couches diffuses évite aux particules de se rapprocher et permet l'obtention d'une solution stable de colloïdes. Dans le cas du CBD, pour des solutions de concentration d'environ $0,1 \text{ M}$, la couche diffuse écrante la charge de surface et permet aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les forces de VdW deviennent

prédominantes, causant la formation d'agrégats. La compétition entre les forces de VdW attractives et les forces répulsives électrostatiques, et l'importance de cette compétition sur la stabilité des colloïdes en solution, sont connues sous le nom de la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek). La force électrostatique peut être attractive ou répulsive suivant les signes des deux charges. Dans le cas d'un seul type de colloïdes, elle est répulsive puisque toutes les particules sont de même charge. Si deux sortes ou plus de colloïdes de charges opposées sont en solution (par exemple sulfure métallique et hydroxyde métallique), la force est attractive.

▪ **Exemples de l'influence des propriétés du substrat sur la croissance de la couche (CBD)Zn(O,S)**

Au cours de l'étude sur le dépôt de couches minces Zn(O,S) par CBD, nous avons pu observer l'influence de la nature du substrat sur la morphologie des couches déposées ainsi que sur la cinétique de synthèse de ces dernières. Les exemples proposés ici sont valables pour les deux protocoles étudiés (avec et sans H_2O_2), démontrant ainsi l'importance déterminante des propriétés de surface du substrat sur la synthèse de couches minces par CBD.

La figure II.3 présente les clichés MEB de dépôts (CBD alt.)Zn(O,S) réalisés à partir du même bain en 6 minutes (a) sur verre sodé (substrat amorphe), (b) sur Si (001) ($a = 0,543$ nm), (c) sur Mo (100) ($a = 0,315$ nm) et (d) sur ZnO (002) ($a = 0,325$ nm). Comme on peut le voir sur ces images, il semble que la croissance sur un substrat amorphe soit plus lente et les couches de moins bonne qualité que sur les substrats cristallisés, le dépôt sur verre étant quasi-inexistant (présence de colloïdes et de quelques centres de nucléation). Il semble que les paramètres de mailles du réseau cristallin composant le substrat jouent également un rôle important à en juger par la différence entre les couches déposées sur les substrats de Si et Mo, bien que la différence entre la nature chimique des substrats ne puisse être exclue. C'est d'ailleurs cette dernière raison qui pourrait expliquer la qualité de la couche déposée sur ZnO, plus épaisse que celles synthétisées sur les autres substrats. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec les observations réalisées au cours du sous-chapitre II.1, dans lequel il a été vu que la présence de la première couche de dépôt de Zn(O,S) permet une croissance beaucoup plus rapide du second dépôt.

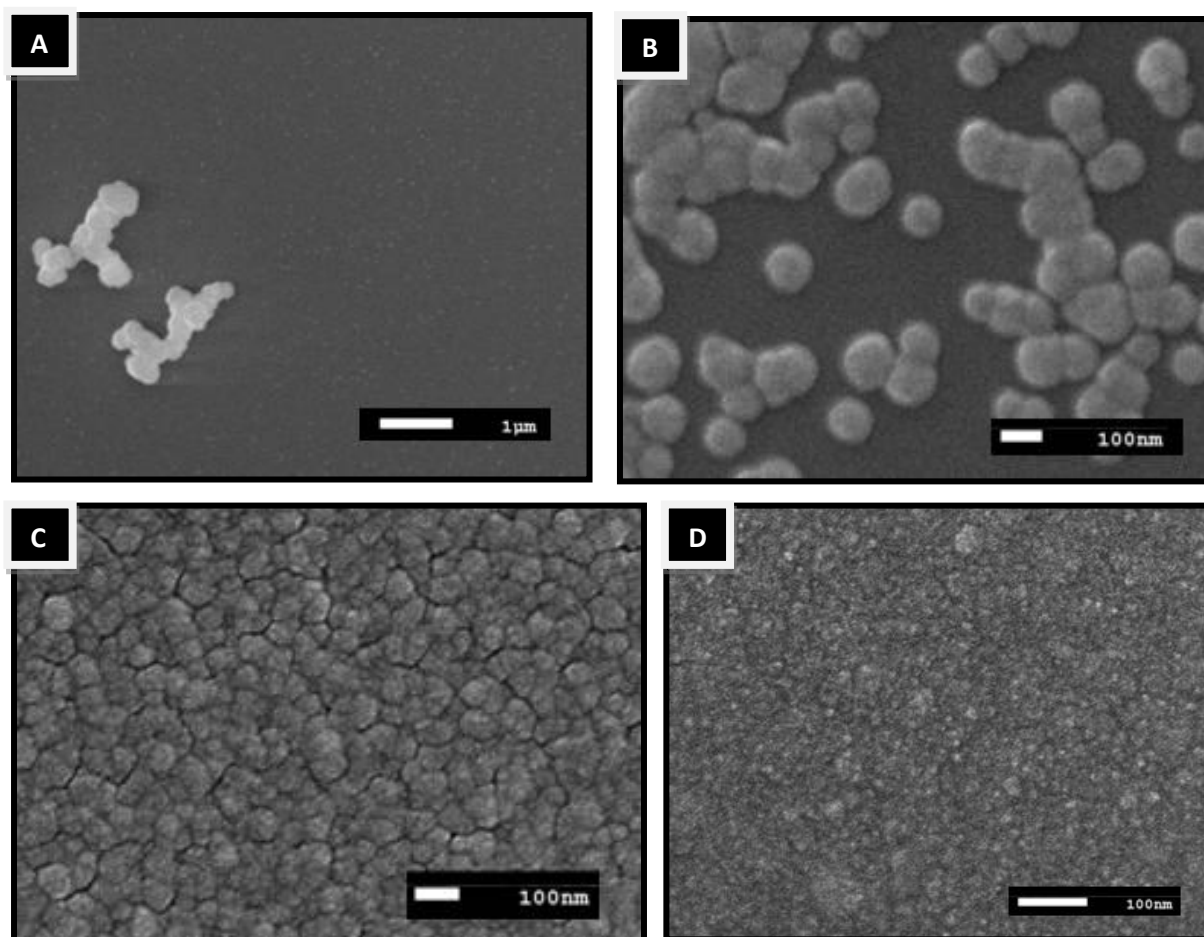


Figure II.3. Images MEB d'un même dépôt (CBD alt.) $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ réalisé en 6 minutes (a) sur verre sodé, (b) sur Si, (c) sur Mo et (d) sur ZnO.

D'autre part, nous avons également pu observer l'influence de la cristallinité du substrat sur les propriétés structurales des couches déposées par CBD. Les diagrammes DRX représentés en figure II.4 sont ceux de deux couches $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ déposées en même temps sur deux substrats différents, l'un de silice, l'autre de quartz (0001). Les couches $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ ont été synthétisées en plusieurs bains, de façon à obtenir une épaisseur suffisante pour l'analyse DRX. Il semble qu'en plus de favoriser la croissance de couches, la structure cristalline du substrat tienne une place importante dans les propriétés structurales des couches, puisque seule la couche $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ déposée sur quartz cristallin montre la présence d'une phase cristalline. Dans le cas du substrat amorphe, la couche semble elle aussi amorphe, ou du moins structurée très localement.

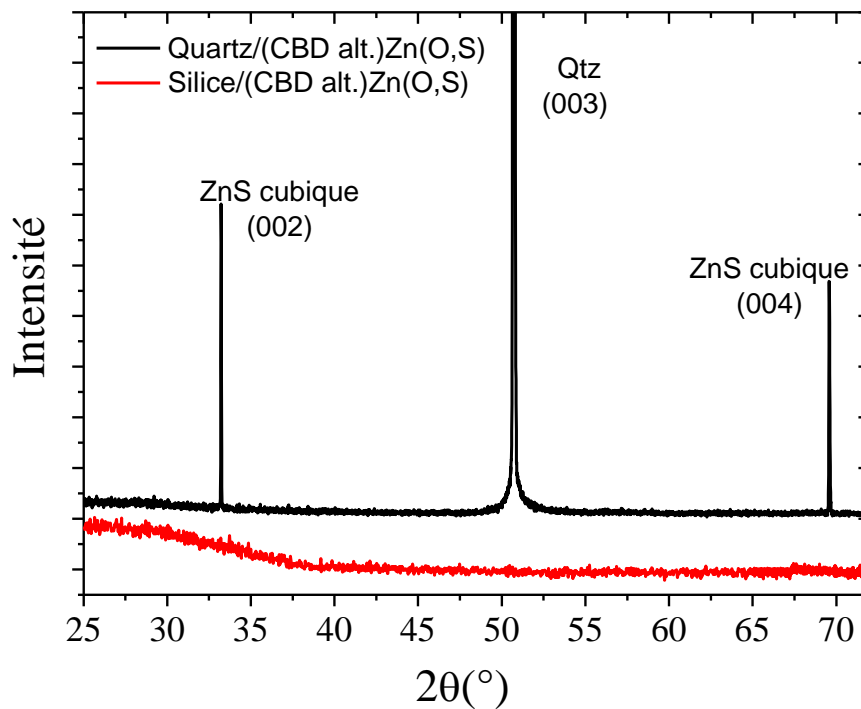


Figure II.4. Diagrammes DRX des couches (CBD alt.)Zn(O,S) déposées sur substrat de silice ou de quartz (0001).

Prenons à présent l'exemple des propriétés de surface du CIGSe pour illustrer l'influence du substrat sur la croissance de couches minces par CBD. Nous nous intéresserons aux premiers temps de dépôt des couches (CBD)Zn(O,S) afin d'amplifier les phénomènes d'impact du substrat observés. Les figures II.5. (a) et (b) représentent les images MEB de deux dépôts de 1 minute de couches minces Zn(O,S) sur deux substrats CIGSe synthétisés selon deux procédés différents (qui jouent sur le taux de cuivre apportés lors de la synthèse du précurseur, bien que des résultats similaires semblent avoir été obtenus pour différents taux de cuivre finaux dans l'absorbeur [MONIG 2010]). Les propriétés de volume de ces substrats de CIGSe paraissent être identiques (approximativement les mêmes orientations cristallines, compositions et épaisseurs), de même que leur composition chimique en surface. Cependant, on voit clairement que le dépôt de Zn(O,S) ne s'effectue pas de la même manière. Dans le cas du CIGSe (a), on observe la formation d'une couche continue et homogène. En revanche, le dépôt de Zn(O,S) sur le CIGSe (b) semble auto-organisé sous forme de lignes de nanoparticules, formant à leur tour des triangles. En fait, ce dépôt de Zn(O,S) semble aligné le long des marches cristallines du CIGSe, formant des triangles dans le cas d'une structure (112) et des lignes sur les grains de type (220). Afin de discriminer toute influence provenant de la nature du bain chimique, cette expérience a été répétée avec un dépôt de CdS (30

secondes de temps de dépôt). Les images MEB sont présentées en figure II.6 (a) et (b). Le dépôt de CdS présente les mêmes particularités que celui de Zn(O,S) précédemment décrit.

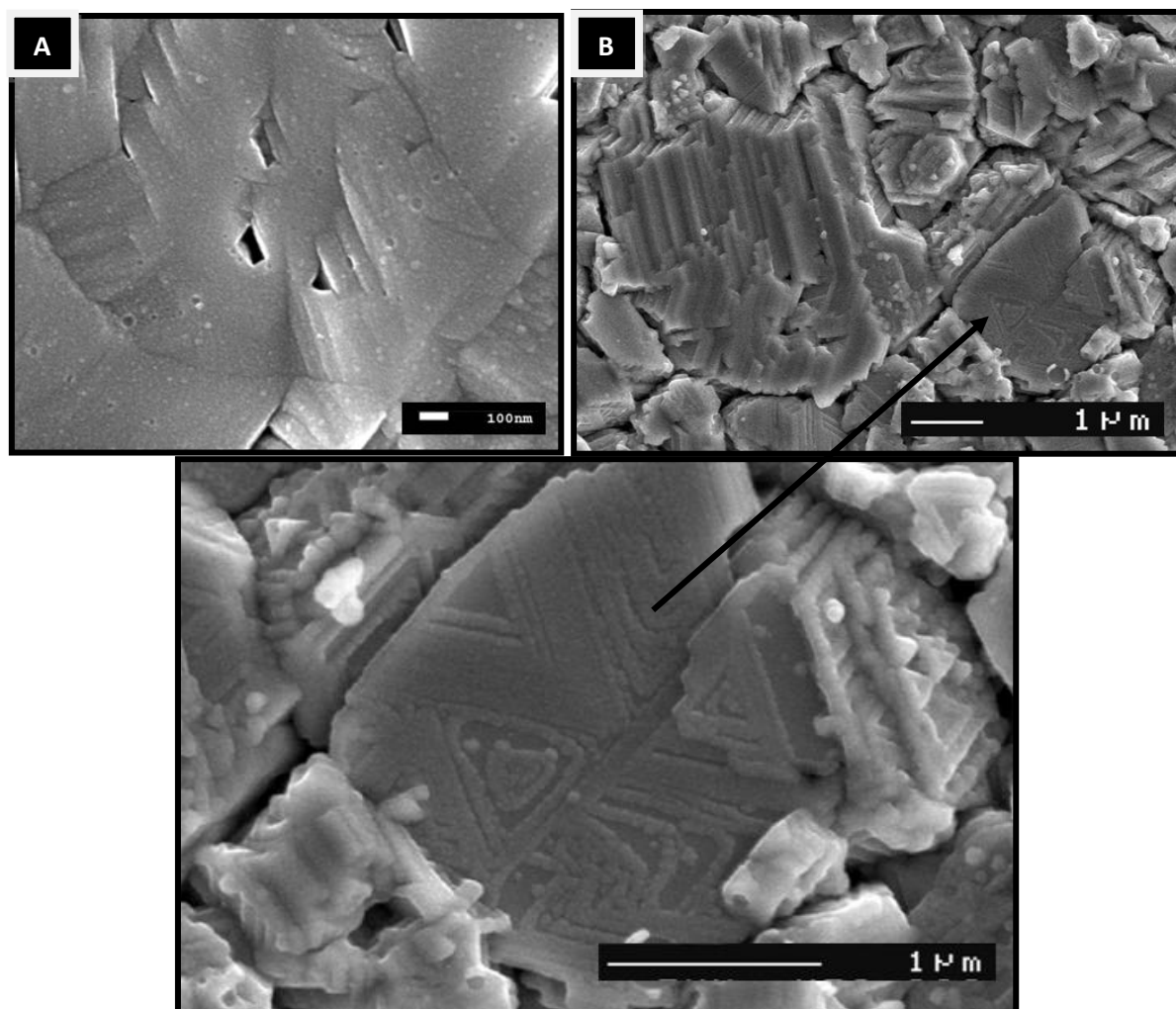


Figure II.5. Images MEB de dépôts de Zn(O,S) réalisés sur deux absorbeurs CIGSe a priori identiques.

Une explication possible de cette auto-organisation du dépôt provient de l'impact de la géométrie du substrat sur la croissance des couches. En effet, le dépôt des nanoparticules formées dans le bain est favorable le long des marches atomiques puisque cela permet de diminuer l'énergie nécessaire à la nucléation des particules, comparée à celle de leur nucléation sur une surface plane. Cette diminution d'énergie nécessaire à la nucléation des particules permet d'augmenter la probabilité de nucléation dans cette zone. Ensuite, que le mécanisme de croissance soit ionique ou par agrégat, la croissance se fera préférentiellement

là où le Zn(O,S) ou le CdS est déjà déposé (donc le long des marches). Finalement on obtient la formation de chaîne de nanoparticules de Zn(O,S) ou de CdS alignées.

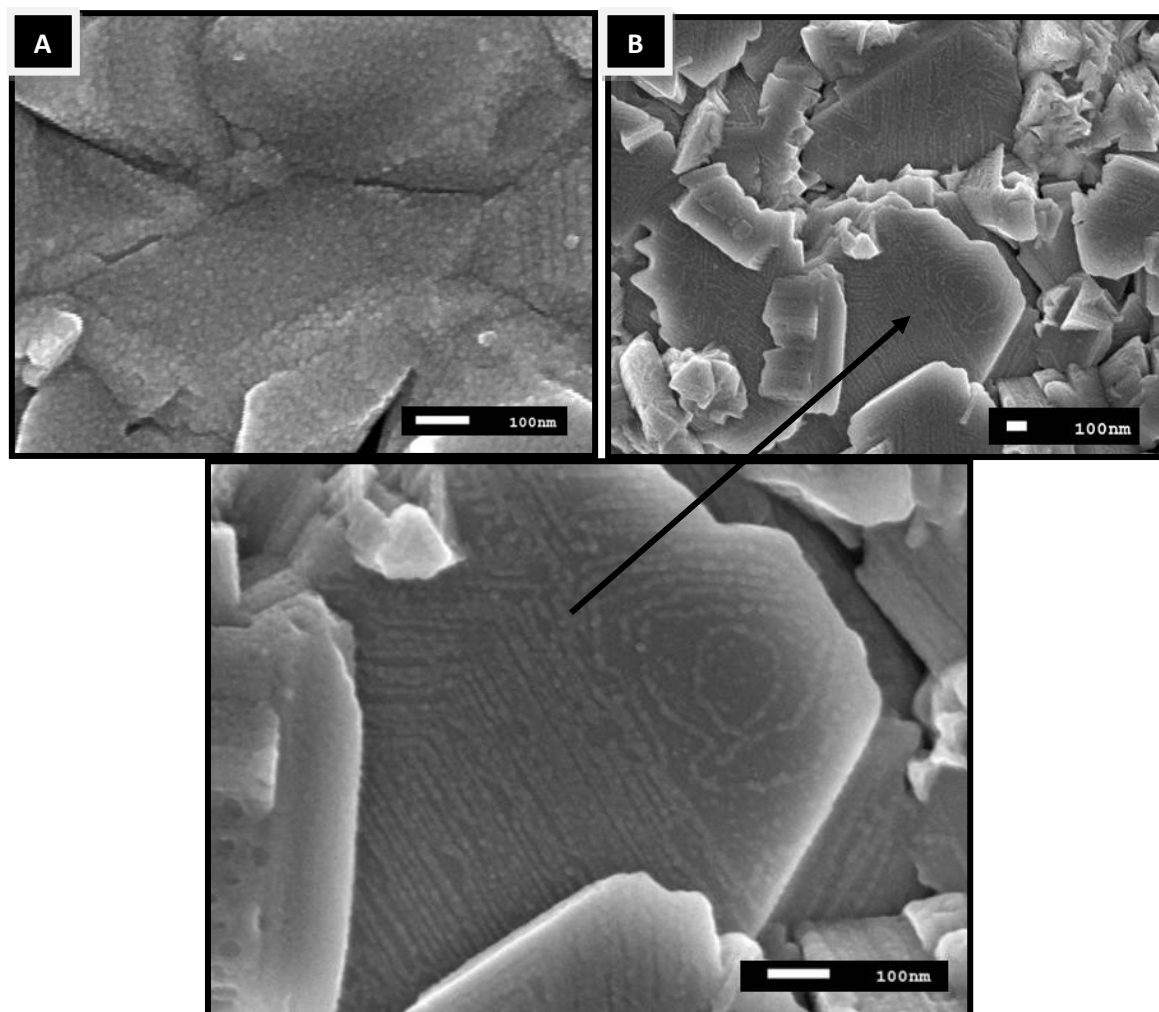


Figure II.6. Images MEB de dépôts de CdS réalisés sur les deux absorbeurs CIGSe utilisés précédemment en figure II.5.

Une autre explication d'ordre chimique peut être apportée, permettant d'expliquer pourquoi ce phénomène ne se produit que sur l'un des deux substrats de CIGSe alors que les deux présentent des marches atomiques. On peut supposer en effet que ces marches possèdent des terminaisons chimiques catalysant la croissance des particules ou favorisant leur nucléation. Par exemple, si les facettes de ces marches étaient de terminaisons Se, le Zn en solution pourrait plus facilement réagir sur cette zone. Quelqu'en soit la cause, l'ensemble de ces résultats montrent l'importance de définir convenablement l'absorbeur CIGSe standard qui permettra d'effectuer l'étude des propriétés matériau des couches (CBD)Zn(O,S) puis l'étude de l'impact des propriétés de la couche tampon sur le comportement des cellules.

ANNEXE III. Définition de substrats de CIGSe de type standard

Afin de pouvoir travailler sur les propriétés des couches minces de Zn(O,S) déposées sur substrat de CIGSe, puis sur l'impact de ces propriétés sur les performances des cellules photovoltaïques à couche tampon Zn(O,S), il est nécessaire de définir un absorbeur CIGSe de type standard. En effet, nous avons pu voir par exemple au cours de l'annexe II que les propriétés du substrat pouvaient avoir une influence considérable sur celles de la couche mince déposée par CBD. Du point de vue de l'étude électrique des dispositifs, les propriétés de l'absorbeur gouvernent les performances des cellules et l'impact des propriétés de la couche tampon n'est discernable que si les absorbeurs utilisés sont performants et les plus similaires possibles. Au cours de cette annexe, nous allons donc définir les absorbeurs standard qui ont été utilisés lors de la thèse, en détaillant le procédé de dépôt utilisé ainsi que les propriétés matériau de ces absorbeurs.

▪ Synthèse d'absorbeurs CIGSe de type standard

Les absorbeurs CIGSe sont synthétisés au laboratoire par co-évaporation sous vide secondaire des sources Cu, In, Ga et Se. Le montage expérimental utilisé pour le dépôt est détaillé en figure III.1 [MARKO 2010]. Cette technique de dépôt a permis l'obtention des records actuels de rendement de conversion pour les cellules solaires à base de CIGSe, grâce à un procédé de dépôt adapté appelé « 3-stage process ». C'est ce procédé de dépôt en trois étapes qui sera utilisé dans le cadre de cette étude afin de réaliser les absorbeurs les plus performants possibles.

Le procédé commence par le préchauffage pendant 20 minutes des sources et du substrat de verre/Mo préalablement nettoyé à l'ammoniaque. Les sources métalliques sont pré-chauffées sous cache, alors que celle de sélénium crée une atmosphère sélénisée permettant dans un premier temps la formation de MoSe_2 nécessaire à la formation d'un contact ohmique entre le Mo et le CIGSe. Le dépôt de l'absorbeur se déroule ensuite en trois étapes, schématisées en figure III.2. Dans un premier temps, un précurseur d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ est déposé à une température de substrat comprise entre 380 °C et 400 °C (suivant l'épaisseur du verre utilisée) contrôlée par un thermocouple positionné au dos des substrats. Les taux d'évaporation des sources sont réglés de façon à obtenir un précurseur possédant une teneur en Ga d'environ 30 % et une épaisseur de 1 μm en 40 minutes de première étape. Durant la

deuxième étape, les sources d'In et de Ga sont cachées et la co-évaporation de Cu et de Se se déroule à des températures de substrat de l'ordre de 580-600 °C jusqu'à ce que la composition globale soit excédentaire en cuivre ($y > 1$).

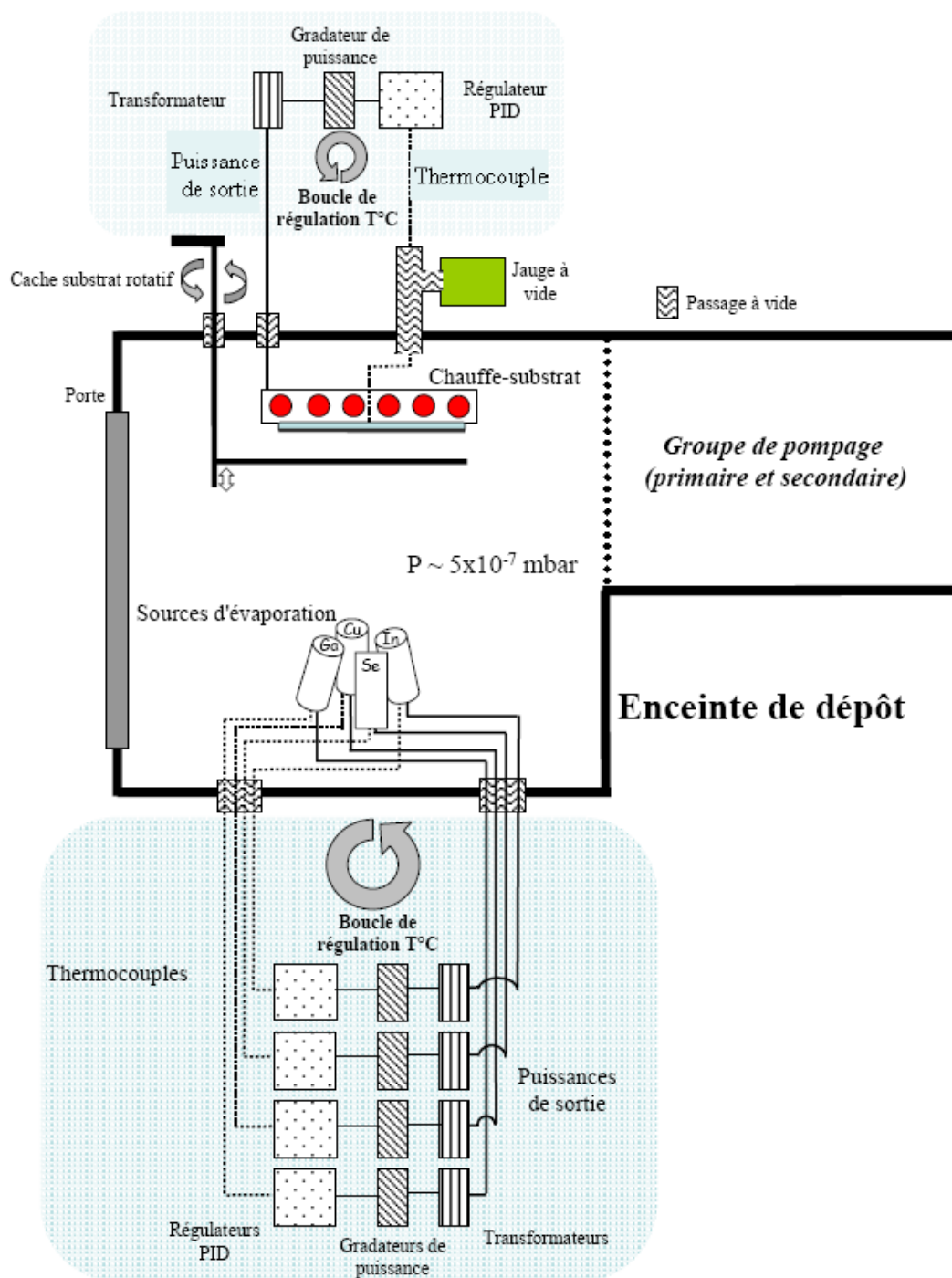


Figure III.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de couches minces CIGSe standard par co-évaporation.

L'excès de cuivre permet la recristallisation du précurseur et entraîne la formation de la phase Cu_2Se . Ce sont les propriétés d'émissivité de cette phase qui permettent la détection du passage d'une phase pauvre en cuivre vers la phase riche en cuivre via le suivi de la puissance de chauffe nécessaire pour garder une température de substrat donnée. L'émissivité de la phase excédentaire en cuivre étant plus importante que l'émissivité des phases stœchiométriques ou déficitaires en cuivre, il en résulte une augmentation de la puissance de chauffe à partir de l'apparition de la phase Cu_2Se . Le temps de passage « cuivre riche » s'avère contrôler de nombreuses propriétés de l'absorbeur final (rugosité, structure de bande) et doit être fixé précisément afin de pouvoir obtenir des absorbeurs reproductibles de type standard. Afin de minimiser la rugosité des substrats de CIGSe et les défauts à l'interface absorbeur/couche tampon, la deuxième étape prend fin (i.e. la source de cuivre est cachée) lorsque la puissance de chauffe du substrat a augmenté de 3 % (soit environ 1 minute de passage cuivre riche, suivant le taux d'évaporation de la source de Cu). S'en suit une étape intermédiaire de recuit sous Se pendant laquelle la composition des couches peut s'homogénéiser par diffusion latérale du Cu. Enfin, pour que la couche absorbante atteigne une composition légèrement déficiente en cuivre nécessaire à l'obtention de CIGSe de qualité photovoltaïque, de l'In, du Ga et du Se sont de nouveau évaporés durant la troisième étape. Le taux de cuivre final de l'absorbeur ayant un rôle prépondérant dans les propriétés du CIGSe, le temps de troisième étape a été fixé à 4 minutes une fois que le signal correspondant à la phase Cu_2Se disparaît (i.e. le signal correspondant à la puissance de chauffe du substrat retrouve sa valeur avant apparition de la phase excédentaire en cuivre). De façon à éviter un taux de gallium trop important en surface de l'absorbeur (et une structure de bande défavorable), la source de Ga est coupée 30 secondes avant celle d'In sur la fin de la troisième étape. La couche de CIGSe est ensuite recuite sous Se pendant 3 minutes, puis le chauffage des substrats est arrêté et lorsque la température des substrats atteint 400 °C, la source de Se est coupée. La couche de CIGSe est ensuite refroidie à une température de 50 °C avant d'être sortie de l'enceinte de dépôt.

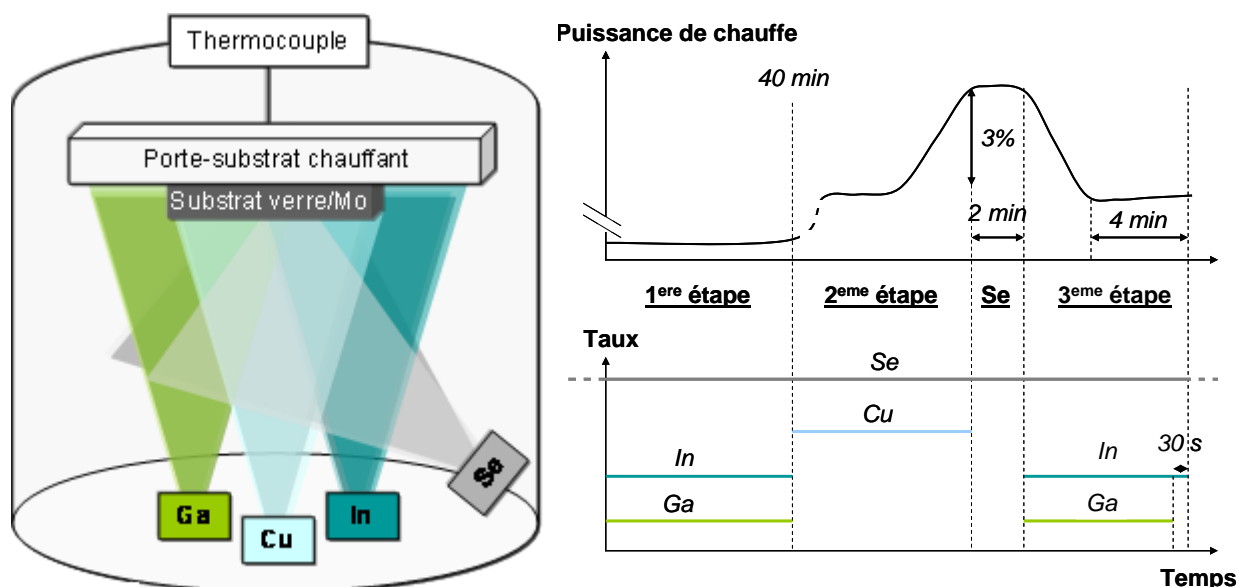


Figure III.2. Schéma du procédé de dépôt en trois étapes utilisé pour la synthèse d'absorbeur standard.

D'après la littérature, l'exposition à l'air de la surface de l'absorbeur entraîne la formation d'oxydes de surface de type In-O, Se-O et Ga-O, mais également l'accumulation de Na en surface de l'absorbeur [GALL 2006]. Une corrélation entre le taux de Na dans l'absorbeur et la quantité d'oxydes de surface a d'ailleurs été établie [RUCKH 1994]. Ainsi, pour les différentes études réalisées, les absorbeurs ont soit été utilisés après rinçage à l'eau lorsque le temps d'exposition à l'air ne dépasse pas les 30 minutes afin d'éliminer les composés de type Na_2CO_3 formés (solubles dans l'eau), soit nettoyés dans une solution de KCN (afin d'éliminer toute traces de Cu_2Se) puis NH_3 afin de nettoyer la surface des oxydes formés. Cependant, malgré ces précautions, des différences considérables sur le taux de Na en surface ont été révélées par XPS provenant de la différence entre les différents substrats verre/Mo utilisés. Pour cette raison, les séries de cellules étudiées dans le cadre d'une même étude ont été réalisées à partir d'absorbeurs réalisés sur les mêmes substrats verre/Mo afin de conserver au mieux les propriétés du CIGSe.

▪ Caractérisation d'absorbeurs de type standard

Les absorbeurs déposés suivant le procédé décrit précédemment ont tout d'abord été caractérisés par MEB afin de connaître leur morphologie. Comme on peut le voir en figure III.3, les couches de CIGSe obtenues présentent quelques rares crevasses en surface et une rugosité arithmétique moyenne inférieure à 100 nm. La vue en coupe de la couche de CIGSe montre une taille de grains pouvant aller du dixième de micron au micron.

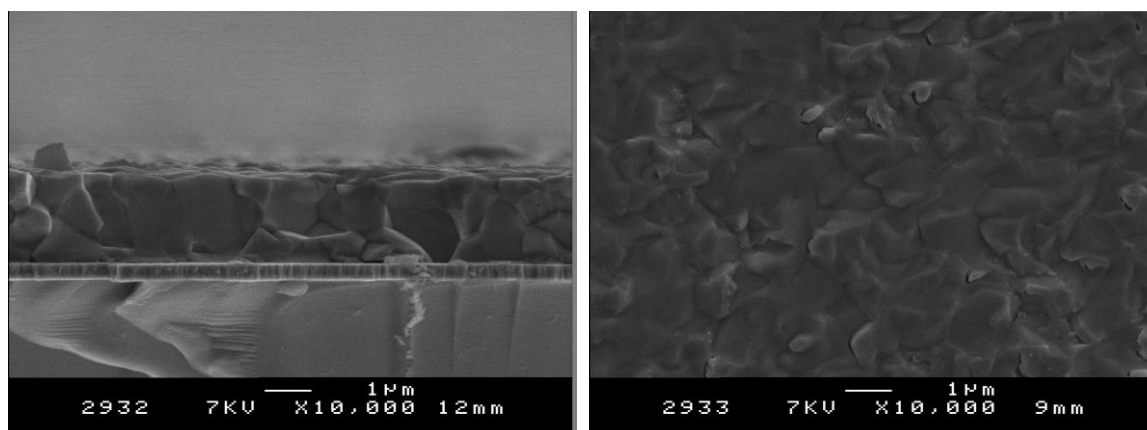


Figure III.3. Vue de dessus et coupe d'une couche mince CIGSe standard.

Les couches minces de CIGSe ont ensuite été caractérisées par DRX afin de connaître leur microstructure standard. La figure III.4 présente le diagramme DRX obtenu. La couche de CIGSe analysée est polycristalline mais possède une forte orientation (112). L'étude de la composition de la couche de CIGSe par EDX a démontré que malgré l'optimisation du bâti de dépôt, des gradients subsistent en fonction de la position du substrat par rapport aux sources métalliques. La figure III.5 représente les rapports x et y calculés en fonction de la position de l'échantillon dans la machine de dépôt. Comme pour le dépôt de Zn(O,S) par PVD, ces gradients restent négligeables à l'échelle de la cellule mais devront être pris en compte lors de l'analyse d'une série de cellule réalisée sur un même substrat.

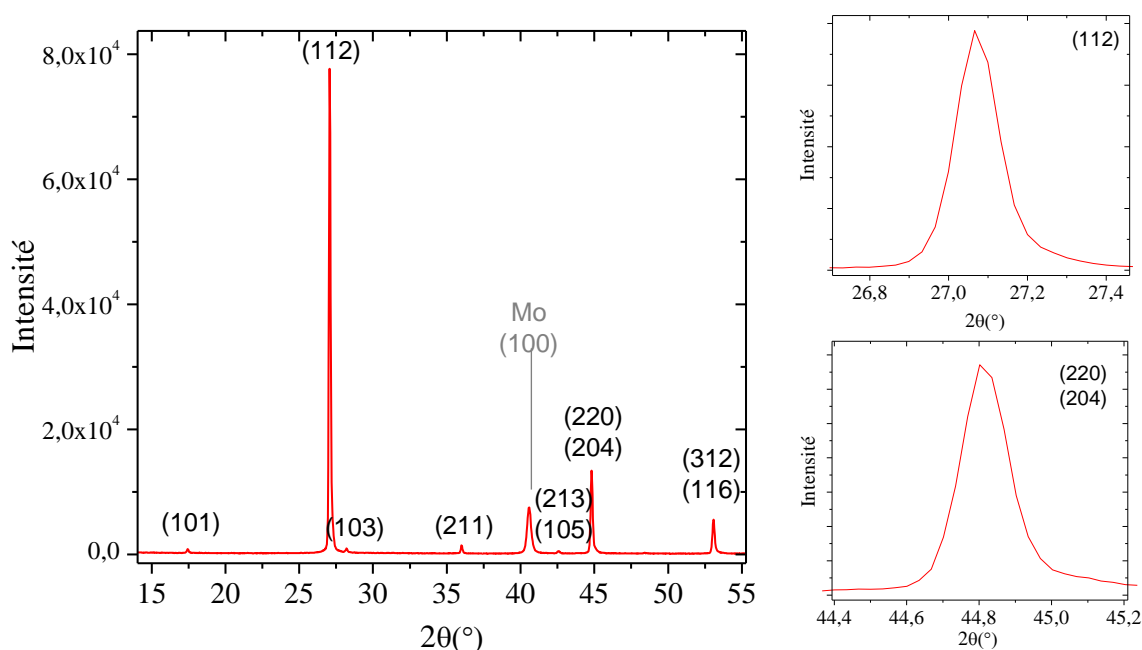


Figure III.4. Diagramme DRX d'une couche mince CIGSe standard.

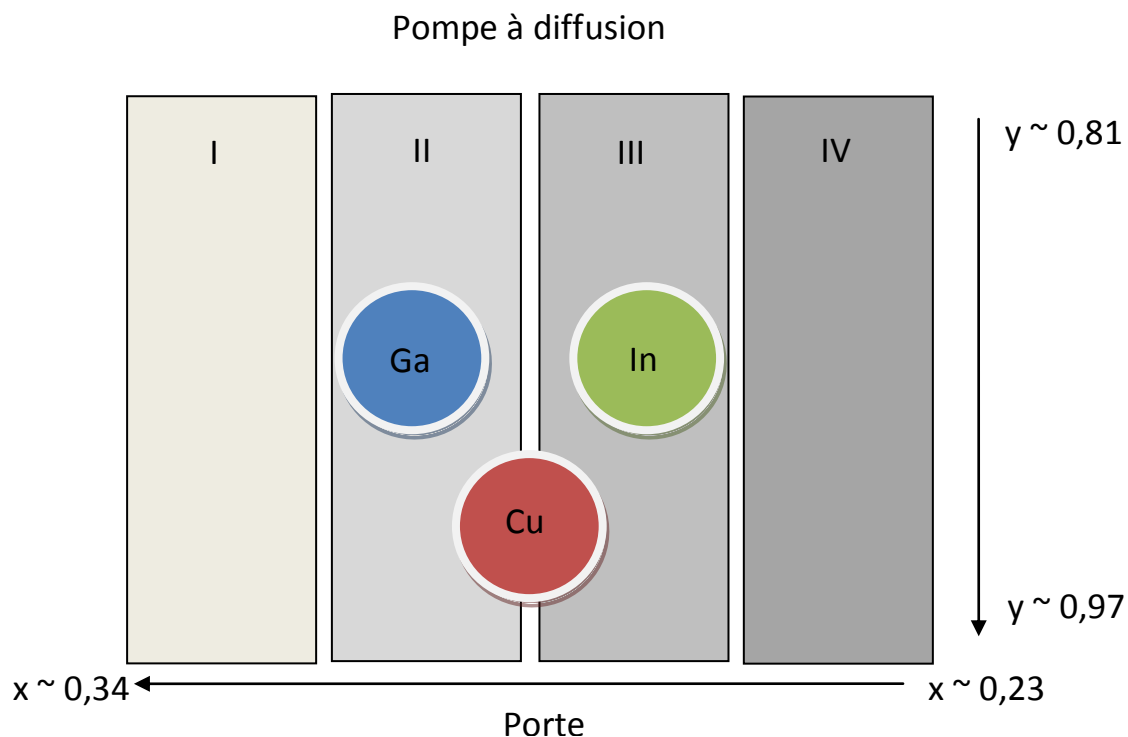


Figure III.5. Composition de l'absorbeur en fonction de la position de l'échantillon dans le bâti de dépôt.

La structure de bande du CIGSe est en revanche difficilement caractérisable. Bien que la largeur de bande interdite puisse être facilement déterminée par mesures optiques ou par calcul d'après le taux de gallium estimé par EDX ($E_g \sim 1,1$ eV pour $x \sim 0,3$), la détermination de la position de la BV ne peut être effectuée que grâce à un système XPS in situ. En effet, il a été montré dans la littérature que la mise à l'air des couches de CIGSe provoquait une adsorption surfacique d'oxygène comblant les lacunes de sélénium et par là même une disparition de l'inversion de surface observée lorsque les couches de CIGSe ne subissent aucune contamination ambiante. L'état d'inversion de surface est alors récupéré lors du dépôt par bain chimique de la couche tampon, l'ammoniaque permettant d'éliminer l'oxygène adsorbé en surface.

ANNEXE IV. Notion d' ancrage du niveau de Fermi

Cette annexe a pour objectif de décrire le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi observé dans les semi-conducteurs, notion nécessaire à la compréhension du modèle p+ décrit au cours du chapitre III. Une première partie dresse une description du phénomène, découvert tout d'abord dans le cas des jonctions Schottky. Le cas du CIGSe sera décrit plus explicitement dans une seconde partie.

▪ Modèle de Bardeen et Heine

Le modèle d'ancrage du niveau de Fermi (en anglais, Fermi Level Pinning, FLP) a été pour la première fois décrit par V. Heine en 1965 [HEINE 1965] dans sa théorie des états de surface au sein de laquelle il a étudié les jonctions métal/semiconducteur. Dans le cas d'une jonction Schottky, la structure de bande à l'interface est conditionnée par la différence éventuelle entre le travail de sortie du métal $q\Phi_M$ et celui du semi-conducteur $q\Phi_{SC}$ (voir figure IV.1). A l'équilibre (contact), le système est décrit par le modèle standard de Schottky-Mott : les électrons qui passent du SC au métal doivent franchir la barrière créée dans la bande de conduction dont la hauteur $q\Phi_{Bc}$ est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur. On peut donc écrire :

$$\Phi_{OB} = \Phi_M - X_{SC} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Dans ce cas, la hauteur de barrière est donc uniquement fonction de paramètres intrinsèques ne tenant pas compte de la mise en contact. Cependant, il a été observé que la hauteur de barrière variait peu avec le travail de sortie du métal, allant à l'encontre du modèle de Schottky-Mott. Ce phénomène, connu sous le nom d'ancrage du niveau de Fermi, est encore aujourd'hui l'objet de nombreux débats et modèles. La plupart de ces modèles s'appuient sur le fait que les états électroniques à l'interface du SC ne dépendent pas du métal et implique la présence dans le gap du SC d'une distribution d'états électroniques interfaciale de densité Q_D . Ces défauts d'interfaces entre le SC et le métal génèrent un niveau appelé niveau de charge neutre CNL auquel peut être ancré le niveau de Fermi. Dans ce cas, la hauteur de barrière est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_B = E_g - E_{CNL} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

et le facteur d'ancrage S , compris entre 0 (ancrage maximal) et 1 (pas d'ancrage):

$$S = \frac{\delta\Phi_B}{\delta\Phi_m} \quad \text{avec} \quad \Phi_B = S(\Phi_m - X_S) \quad (\text{Eq. IV-3})$$

La courbure de bande est alors déterminée par le transfert de charge (entre le métal et les états d'interface du SC), qui tend à aligner le niveau de Fermi du métal au niveau d'énergie des états d'interface, et par la présence d'une couche polarisée à l'interface. Ce modèle a ensuite été généralisé aux différents types de jonctions pouvant être formés avec un semi-conducteur et présentant ce même phénomène (SC/électrolyte, SC/SC, etc.).

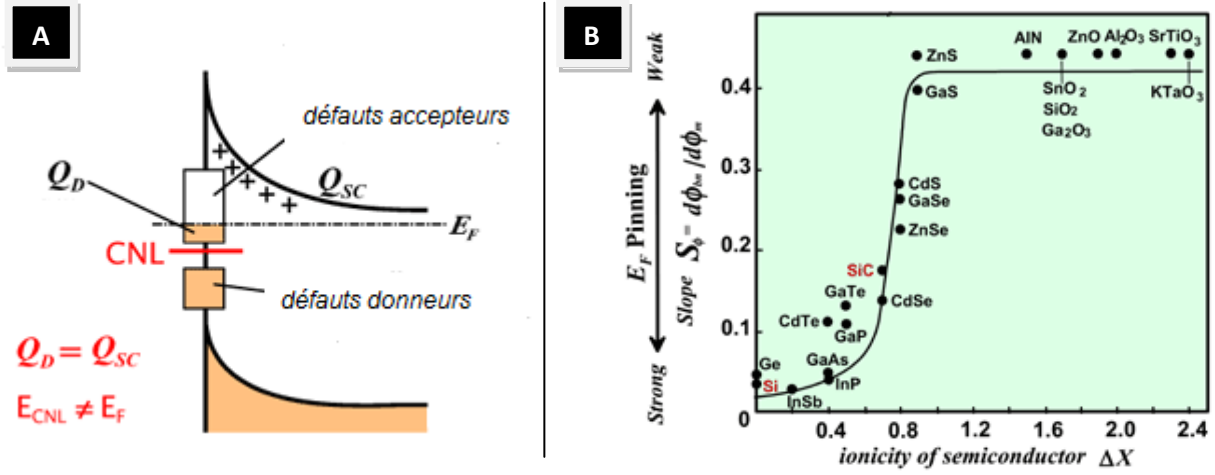


Figure IV.1. a/ Modèle du niveau d'ancrage du niveau de Fermi, b/ Evolution du facteur d'ancrage en fonction de l'affinité électronique de différents SC [KURTIN 1989].

▪ Cas du CIGSe

De récents travaux sur les interfaces entre le CIGSe et des métaux présentant différents travaux de sortie ont montrés que le CIGSe pouvait présenter un phénomène de FLP [DHARMADASA 2005]. Cette étude a répertorié quatre positions possibles d'ancrage du niveau de Fermi (voir figure IV.2). Ces niveaux d'ancrage correspondent aux principaux défauts répertoriés dans la littérature déterminés par diverses techniques de caractérisation électriques. Des analyses sur ces interfaces ont également montré que le niveau d'ancrage dépendait des traitements de surface appliqués au SC. Ces quatre niveaux d'ancrage pourraient expliquer les différentes valeurs de V_{oc} obtenus dans la littérature pour des absorbeurs de composition standard à haut rendement [DHARMADASA 2009], puisque le V_{oc} dépend de la barrière de potentiel Φ_b selon la loi suivante :

$$V_{oc} = n[\Phi_b - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{J_{sc}}{AT^2} \right)] \quad (\text{Eq. IV-4})$$

Suivant le procédé de croissance du CIGSe, le niveau de Fermi peut être fixé à un des quatre niveaux de défauts observés expérimentalement. La hauteur de barrière est alors fixée par la position d’ancrage du niveau de Fermi.

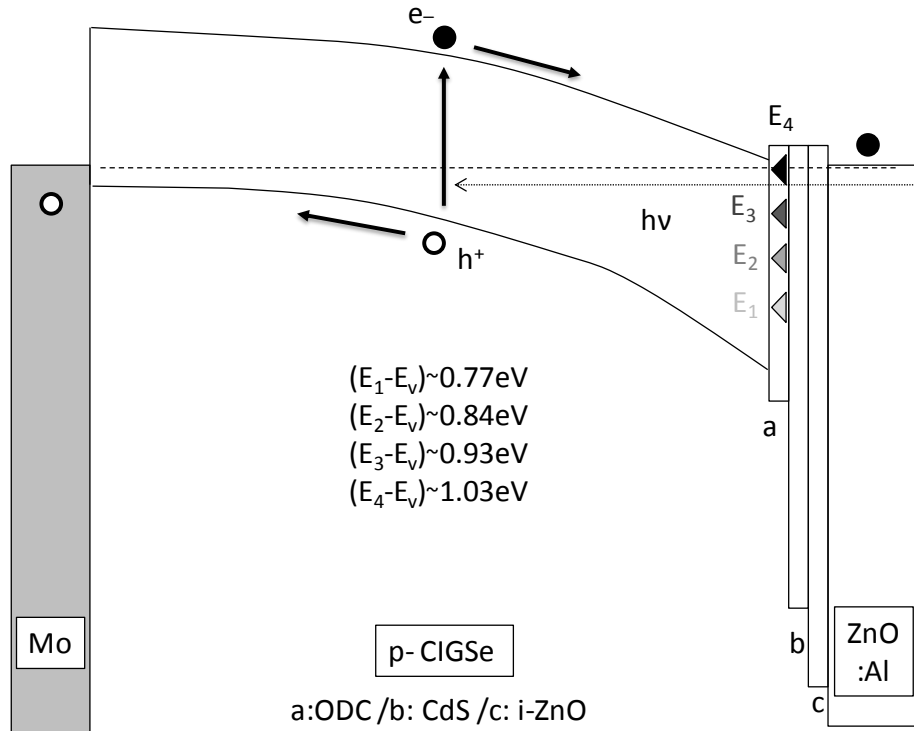


Figure IV.2. Localisation sur la structure de bande d’une cellule solaire standard CIGSe des quatre niveaux d’ancrage répertoriés [DHARMADASA 2005].

Le Voc est le meilleur dans le cas où le niveau de Fermi se positionne en niveau E_4 (comme représenté en figure IV.2). D’après la littérature, ce niveau proche de la bande de conduction serait relatif à l’ODC de type n, donc éventuellement relatif aux lacunes de Cu. L’ancrage du niveau de Fermi à ce niveau permettrait également de renforcer l’inversion de type n à la surface du CIGSe. Dans le cas du niveau E_1 , la structure de bande du dispositif présente une faible courbure de bande dans la ZCE, ce qui entraîne de plus faible performance du dispositif. Turcu et Rau ont également démontré théoriquement que l’ancrage du niveau de Fermi dépend du taux de Ga en surface de l’absorbeur et de la diffusion du Cd [TURCU 2003].

ANNEXE V. Caractérisations électriques de dispositifs photovoltaïques.

Au cours du chapitre III de ce manuscrit, nous abordons la caractérisation électrique des cellules solaires à absorbeur CIGSe et couche tampon CdS ou Zn(O,S). Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation électrique sont utilisées, qui seront décrites au sein de cette annexe.

▪ Caractéristique J(V)

Les caractéristiques courant-tension, notées $I(V)$ ou $J(V)$ suivant qu'elles soient relatives au courant total (exprimé en [A]) ou à la densité de courant (exprimée en $[A.cm^{-2}]$) en fonction de la tension appliquée, sont des méthodes de caractérisation électrique standard permettant d'évaluer la performance des dispositifs électriques en général et plus particulièrement des cellules solaires.

Les mesures $J(V)$ peuvent être effectuées en plaçant l'échantillon dans l'obscurité, permettant ainsi de fournir des informations concernant la qualité de la jonction p-n et les pertes résistives. Si les mesures sont effectuées sous illumination, les performances de la cellule solaire peuvent alors être évaluées, à travers les paramètres caractéristiques du dispositif (tension de circuit ouvert (V_{oc}), courant de court-circuit (J_{sc}) et facteur de forme (FF)) extraits des courbes obtenues. La source lumineuse utilisée pour éclairer la cellule solaire analysée peut être de différentes natures (lumière blanche, rouge, UV, etc.) en fonction des informations que l'on souhaite obtenir, mais les caractéristiques standard pour les cellules -ou les modules- sont généralement effectuées sous une lampe reproduisant le spectre solaire AM1.5G (spectre de la lumière solaire correspondant en pratique à un ciel très clair et un Soleil se trouvant à une hauteur de $41,8^\circ$ au-dessus de l'horizon.).

Les analyses effectuées en courant-tension considèrent la cellule solaire comme un dispositif électrique, qui peut être modélisé par un circuit équivalent avec des composants linéaires (de type résistances) et non linéaires (diodes et générateurs de courant par exemple). La complexité du circuit équivalent peut dépendre des performances du dispositif, mais il doit être le plus simple possible dans le sens où un nombre minimum de composants doit être choisi pour interpréter les performances électriques. Généralement, les cellules solaires sont représentées par des circuits équivalents à une ou deux diodes. Dans le cas des cellules solaires CIGSe standard à couche tampon CdS, le modèle « une diode » représenté figure V.1.

est généralement suffisant pour rendre compte du comportement électrique de ce type de dispositif. Le circuit équivalent pour le modèle une diode inclus les éléments suivants :

- Une diode modélisant la jonction p-n, caractérisée par un courant de saturation de densité J_0 et de facteur d'idéalité A qui détermine la densité de courant J_D de la diode en fonction de la tension appliquée ;
- Une source de courant représentant le photocourant généré (J_L), qui sera dans ce cas considéré comme dépendant de la polarisation du dispositif bien que cela ne soit généralement pas le cas pour les cellules solaires en couche mince où $J_L = J_L(V)$; dans le cas où la mesure courant-tension se fait dans l'obscurité, $J_L = 0$;
- Une résistance série (R_s , en $[\Omega]$ ou $[\Omega.\text{cm}^{-2}]$ suivant que l'on considère un courant ou une densité de courant durant l'analyse), modélisant les effets résistifs de transport électronique comme la résistance due aux contacts avant et arrière et la résistivité intrinsèque des couches minces semi-conductrices constituant la cellule solaire ;
- Une résistance parallèle (ou shunt, R_{sh} , en $[\Omega]$ ou $[\Omega.\text{cm}^{-2}]$ pour les mêmes raisons que précédemment) représentant les autres pertes électroniques, comme par exemple les shunts possibles créées le long des joints de grain ou les courants latéraux sur les bords de l'échantillon.

Dans le cas des couches tampon alternatives, ce modèle est rarement suffisant pour décrire le système étudié, ce qui explique le fait qu'aucune modélisation poussée des cellules à couche tampon Zn(O,S) ne soit proposée. Cependant, les paramètres électriques issus de ce modèle conviennent en première approximation à une étude comparative des cellules.

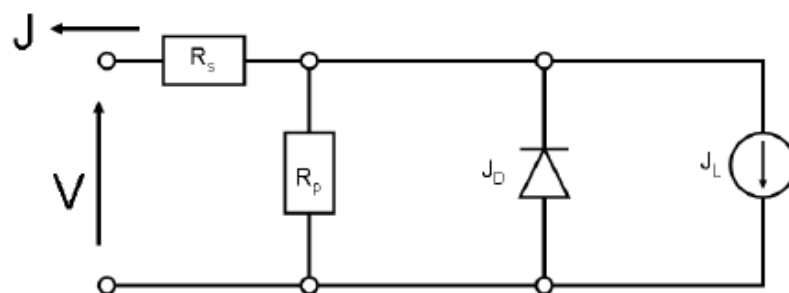


Figure IV.1. Modèle une diode du circuit équivalent d'une cellule solaire standard. La caractéristique courant-tension de ce type de dispositif peut être exprimée en fonction de la densité de courant de la diode J_D , du photocourant généré représenté par le générateur de densité de courant J_L , et des résistances série R_s et parallèle (ou shunt) R_{sh} .

L'analyse des caractéristiques $J(V)$ est dans ce cas réalisée en reproduisant les courbes expérimentales à partir de la caractéristique $J(V)$ du circuit équivalent en adaptant les différents paramètres décrits ci-dessus. L'expression du courant en fonction de la tension pour le circuit équivalent présenté en figure V.1 est :

$$J(V) = \underbrace{J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - R_s J(V))}{AkT} \right) - 1 \right]}_1 + \underbrace{\frac{V - R_s J(V)}{R_{sh}}}_2 - \underbrace{J_L}_3 \quad (\text{Eq. V.1})$$

Dans cette équation, le premier terme représente la densité de courant de la diode ($J_D(V) = J_0(e^{qV/AkT} - 1)$) corrigée par un terme représentant les pertes dues à la résistance série. Le second terme correspond à la densité de courant circulant à travers la résistance parallèle et le dernier terme tient compte de la densité de courant photo-générée. Les différents paramètres de l'équation V.1 (A , J_0 , R_s et R_{sh}) contrôlent le comportement de la courbe $J(V)$ en différentes valeurs du potentiel appliqué. Dans l'obscurité, le courant provient de l'unique contribution du courant de diode et peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_{obs}(V) = J_{diode}(V) = J_0(T)(e^{qV/AkT} - 1) = J_{00}e^{(-E_a/AkT)}(e^{qV/AkT} - 1) \quad (\text{Eq. V.2})$$

Avec E_a définissant une énergie d'activation et J_{00} un pre-facteur de quasi-indépendant de la tension et de la température. Plus particulièrement, à $V = V_{oc}$, on obtient :

$$qV_{oc} = E_a - A(T)kT \ln \left[\frac{J_{00}}{J_L} \right] \quad (\text{Eq. V.3})$$

L'énergie d'activation E_a définie précédemment donne donc la valeur maximale de V_{oc} , qui peut être atteinte pour une température tendant vers 0 K.

Le rendement de conversion η d'une cellule solaire est défini par les trois paramètres standard de la caractéristique $J(V)$ sous illumination qui peuvent être obtenus directement à partir de la courbe $J(V)$ comme présenté en figure V.2 et en connaissant la puissance lumineuse incidente P_L avec :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (\text{Eq. V.4})$$

$$\text{et } \eta = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_L} \quad (\text{Eq. V.5})$$

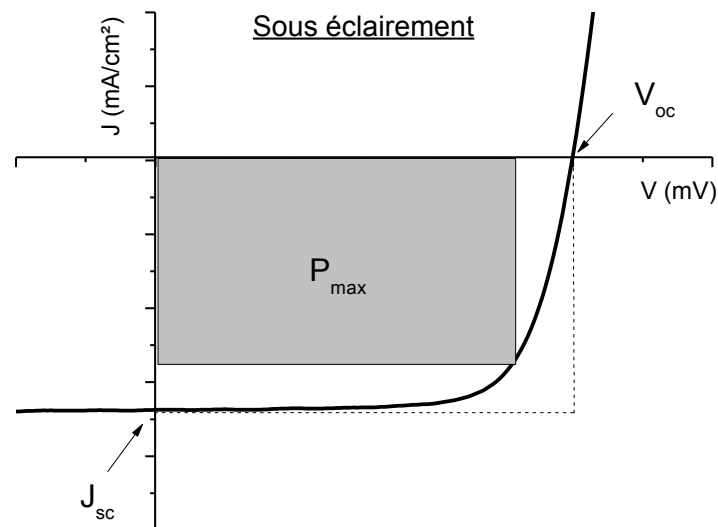


Figure V.2 Courbe $J(V)$ sous éclairage et définition des paramètres standard.

▪ Caractéristique $J(V,T)$

Les mesures $J(V)$ peuvent également se faire en fonction de la température ($J(V,T)$), afin d'identifier les mécanismes de transport électronique qui gouvernent les performances du dispositif étudié et notamment l'origine des recombinaisons des porteurs.

Les recombinaisons sont le procédé qui permet à la cellule solaire de revenir dans son état d'équilibre par annihilation des excès d'électrons et de trous. Dans le cas d'un dispositif réel, le courant total récolté aux bornes de la cellule sous illumination peut être vu comme la différence entre le courant généré J_{gen} (dépendant en première approximation uniquement du flux de photon reçu Φ [MALSTROM 2005]) et le courant de recombinaison J_{rec} (dépendant à la fois de l'illumination (Φ) et de la tension appliquée).

Bien qu'ils se comportent différemment en fonction de la tension appliquée et de l'illumination, les pertes sur le photocourant et le courant de diode sont causées par les mêmes mécanismes de recombinaison. Sont recensés à ce jour trois types de mécanismes principaux par lesquels un électron situé dans la bande de conduction peut retourner dans la bande de valence :

- la recombinaison radiative, qui consiste en la désexcitation de l'électron par émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie connue par l'électron ;
- la recombinaison Auger, où l'énergie en excès est transférée à un autre électron (ou trou) ;

- la recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH), au cours de laquelle l'électron diminue son énergie en émettant un ou plusieurs phonons, ce qui normalement requiert la présence de défauts dans le matériau ou aux interfaces ; c'est ce mécanisme qui est prédominant dans les cellules solaires CIGSe (notamment à cause des nombreux défauts présents dans ce type de cellules).

Dans le cas des interfaces avant, ce dernier type de recombinaison peut avoir lieu en différentes régions de la cellule solaire, suivant diverses voies de recombinaison schématisées dans la figure V.3 (cas de cellule solaire standard à jonction CdS/CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂). Des recombinaisons au sein du volume (1), à la surface (2) ainsi qu'à l'interface entre l'absorbeur et la couche tampon (3) peuvent avoir lieu. Le taux de recombinaisons est directement relié à la densité de porteurs libres (e⁻, h⁺) présents ainsi qu'à la durée de vie des porteurs minoritaires. Dans l'obscurité, les recombinaisons dans les couches tampon et fenêtre peuvent être négligées en raison de la large bande interdite de ces couches. Sous illumination, la somme des porteurs générés et recombinaisonnés dans ces régions ajoute une contribution au photocourant, qui peut dépendre de la tension appliquée.

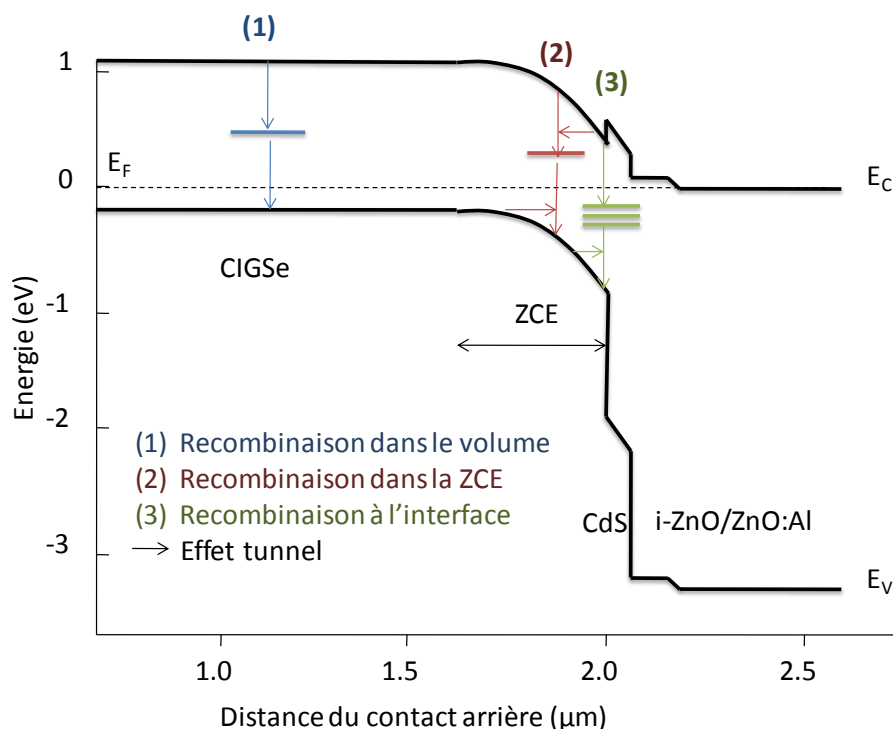


Figure V.3. Principales voies de recombinaisons observées au sein d'une cellule solaire à absorbeur CIGSe.

Les analyses $J(V,T)$ permettent de différencier les différents mécanismes de recombinaison, grâce à l'extraction des courbes $J(V)$, effectuées pour différentes intensités lumineuses et différentes températures, de paramètres caractéristiques: l'énergie d'activation E_a du courant de saturation J_0 et le facteur d'idéalité A . Pour résumer, la densité de courant de recombinaisons peut être exprimée de manière générale par:

$$J_R = J_0 \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) = J_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right) \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) \quad (\text{Eq. V-4})$$

donc une méthode pour obtenir E_a à partir des courbes $J(V)$ dans l'obscurité et sous éclaircissement est de considérer l'équation V-4 sous la forme suivante:

$$A \ln J_0 = \frac{-E_a}{kT} + A \ln J_{00} \quad (\text{Eq. V-5})$$

en considérant que la dépendance du pré-facteur J_{00} à la température est très faible [RAU 1999]. Si A ne dépend pas trop de la température, le tracé de $A \ln J_0$ en fonction de $1/T$ donne une droite, dont le coefficient directeur est E_a [NADENAU 2000]. Si $E_a \neq E_g^{\text{absorbeur}}$, alors on peut raisonnablement supposer que les recombinaisons ont lieu à l'interface. Le tableau V.1 résume les différentes valeurs théoriques des paramètres caractéristiques suivant le mécanisme de recombinaison préférentiel.

Mécanisme de recombinaison	Energie d'activation de J_0	V_{oc} (T=0K)	Facteur d'idéalité A
Volume	E_g	E_g	1
ZCE niveau discret thermiquement activé	E_g	E_g	2
ZCE distribution exponentielle thermiquement activé	$\frac{E_g}{A}$	E_g	$\frac{2T^*}{T+T^*}$; $1 \leq A \leq 2$
ZCE effet tunnel	$\frac{E_g}{A}$	E_g	$2 \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right)^{-1}$; $A \uparrow$ quand $T \downarrow$
Interface thermiquement activé	$E_A < E_g$	E_A	$1 + \frac{N_A}{N_D}$; $1 \leq A \leq 2$
Interface effet tunnel	$E_A < E_g$	E_A	$\frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$; $A \uparrow$ quand $T \downarrow$

Tableau V.1. Résumé des différents mécanismes de recombinaison avec la forme théorique des paramètres caractéristiques [FUERTES MARRON 2003].

▪ Rendement quantique

La mesure de rendement quantique externe (EQE) permet de caractériser le photocourant et déterminer l'origine des pertes sur J_{sc} . Il s'agit d'un paramètre sans dimension, fonction de la longueur d'onde incidente et de la tension appliquée aux bornes de la cellule analysée. Le EQE est défini comme le rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre des photons incidents pour chacune des longueurs d'onde :

$$EQE(\lambda, V) = \frac{J(V, \lambda)}{q \cdot \phi(\lambda)} \quad (\text{Eq. V-6})$$

avec $J(V, \lambda)$ le courant collecté pour une tension et une longueur d'onde données, q la charge élémentaire et $\phi(\lambda)$ le flux de photons incidents à une longueur d'onde donnée.

Il peut également être vu comme la probabilité pour un photon de créer une paire électron-trou multipliée par la probabilité pour l'électron de contribuer au courant collecté. Le courant débité en régime de court-circuit se calcule ensuite comme l'intégrale sur la gamme des longueurs d'onde du produit du EQE par l'irradiance spectrale de la source lumineuse. Le calcul du courant par cette méthode permet de s'affranchir d'incertitudes relatives à la mesure du J_{sc} par J-V, comme la taille de la cellule et les imperfections liées à la simulation de l'illumination AM 1.5.

Dans le cas idéal, la valeur du EQE devrait être de 1 quelle que soit la longueur d'onde, ce qui signifierait qu'une paire électron-trou est effectivement générée pour chaque photon incident. Dans le cas réel, plusieurs facteurs diminuent le EQE, résumés en figure V.4 :

- l'énergie minimale des photons nécessaire pour générer les porteurs de charge est de la valeur de la largeur de la bande interdite ; des énergies plus basses permettent également d'exciter des électrons vers des états dans la bande interdite, mais la probabilité de génération de porteurs via cette transition est très faible en comparaison à la génération de bande à bande; des pertes supplémentaires peuvent également provenir de l'absorption de photons de haute énergie au sein des couches tampon et fenêtre ;
- certains photons d'énergie suffisante pour générer des porteurs sont réfléchis à la surface de la cellule solaire ; les grilles métalliques constituent également une source de réflexion indésirable ; une partie de ces pertes optiques peut être minimisée en utilisant une couche d'anti-réflète (typiquement du MgF_2 déposé par évaporation sur la face avant de la cellule) ;

- une faible longueur de diffusion des porteurs au sein de l'absorbeur peut également affecter la zone du EQE correspondant aux photoélectrons générés en profondeur dans l'absorbeur donc aux grandes longueurs d'onde ; des pertes électriques résultant de barrière aux photoélectrons peuvent enfin limiter le EQE en causant une baisse de la collecte sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'ondes considérées.

Mesuré sous polarisation directe ou inverse, le EQE permet également d'étudier l'impact de la taille de la zone de charge d'espace sur le photocourant collecté par modification de la courbure de bande. Théoriquement, une polarisation inverse doit pouvoir permettre d'augmenter la probabilité de collecte des porteurs de charges minoritaires générés loin de la jonction et s'affranchir du CBO présent à l'interface absorbeur/couche tampon. Une source lumineuse supplémentaire (0,3 Soleil, Halogène) peut également permettre d'effectuer des mesures sous polarisation lumineuse. La structure de bande du CIGSe dépendant de l'interaction des défauts complexes natifs avec les photoporteurs, la mesure EQE sous polarisation lumineuse peut donc permettre d'avoir des renseignements sur l'impact de la modification de la courbure sous illumination.

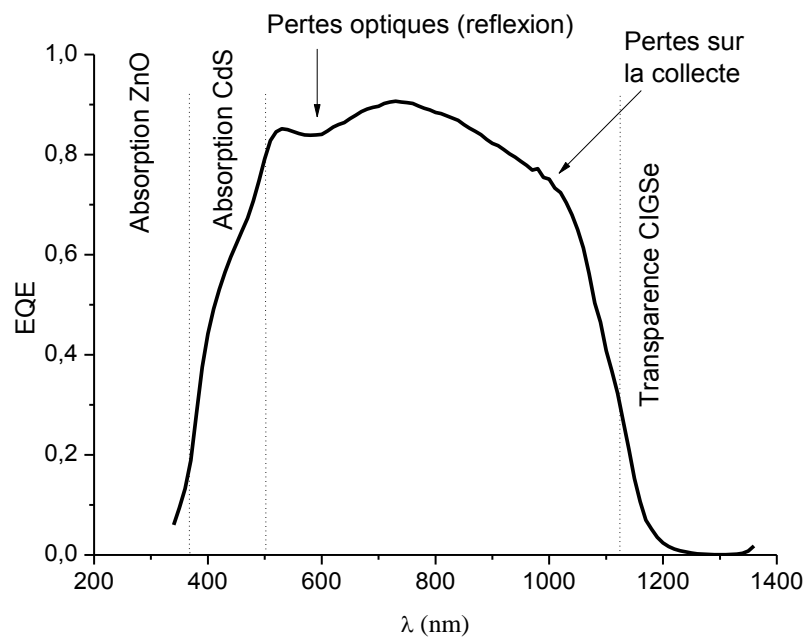


Figure V.4. Représentation du spectre EQE d'un dispositif CIGSe standard et des principales pertes pouvant être observées.

Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂

Un des défis concernant les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ est le remplacement de la couche tampon de CdS déposée par bain chimique (CBD) par un matériau exempt de Cd déposé sous vide. L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel des couches minces de Zn(O,S) déposées par co-pulvérisation cathodique RF (PVD) en tant que couche tampon alternative. Les propriétés matériau de ces couches ont été tout d'abord comparées à une référence (CBD)Zn(O,S) dont les conditions de dépôt ont été préalablement optimisées. Pour une composition équivalente, la technique de dépôt employée semble avoir un fort impact sur les propriétés optiques et structurales des couches. Le comportement électrique des dispositifs résultants s'en trouve également affecté. Dans le cas des cellules à couche tampon (CBD)Zn(O,S), nous avons mis en évidence la nécessité de prendre en compte l'ensemble du dispositif pour comprendre les phénomènes observés. Ces progrès ainsi qu'une meilleure compréhension des propriétés des couches (CBD)Zn(O,S) nous ont permis de réaliser des dispositifs stables sous éclairage avec des rendements de 16 % (sans couche anti-reflet). Pour les cellules à couche tampon (PVD)Zn(O,S), l'ajustement du taux de soufre a permis de contrôler l'alignement de bande à la jonction absorbeur/couche tampon et de permettre l'obtention de J_{sc} comparables à ceux des cellules avec (CBD)Zn(O,S). Bien que la structure telle quelle de la couche tampon (PVD)Zn(O,S) pour une teneur en soufre optimale ne permette pas d'obtenir les Voc attendus, ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives de recherche sur la compréhension des hétéro-interfaces dans les cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂.

Mots clés: cellule solaire, Cu(In,Ga)Se₂, couche tampon alternative, Zn(O,S), bain chimique, co-pulvérisation cathodique.

Synthesis and characterization of Zn(O,S) thin films for application to Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells

Thin film solar cell based on Cu(In,Ga)Se₂ contain a thin, chemically deposited (CBD), cadmium sulfide (CdS) buffer layer. For environmental and industrial reasons, its replacement by a Cd-free material deposited under vacuum is among the challenges of the research community. In this work, co-sputtered (PVD)Zn(O,S) thin films have been studied as an alternative buffer layer. The properties of these layers have been compared to an optimized (CBD)Zn(O,S) reference. It is observed that the deposition technique has a strong impact on the optical and structural properties of the films for a given composition. As a result, the electrical behavior of the corresponding devices is also affected. The electrical characterization of (CBD)Zn(O,S)-buffered solar cells has shown that the absorber and the window layers properties strongly influence the performance of the cells. These progress together with the understanding of Zn(O,S) films properties makes it possible the realization of 16 % efficiency stable devices with a (CBD)Zn(O,S) buffer layer. Meanwhile, the tuning of the sulfur content has lead to the control of the conduction band offset in CIGSe/(PVD)Zn(O,S) devices and the achievement of similar J_{sc} than the one of (CBD)Zn(O,S)-buffered devices. Although the present structure of the (PVD)Zn(O,S) buffer layer is not suitable to obtain comparable Voc, these results offer many research perspectives in hetero-interface for a better understanding of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells.

Keywords: solar cell, Cu(In,Ga)Se₂, alternative buffer layer, Zn(O,S), chemical bath, co-sputtering.